



# Transferts de masse aux interfaces agitées électromagnétiquement : application au retraitement de déchets nucléaires

Cyril Courtessole

## ► To cite this version:

Cyril Courtessole. Transferts de masse aux interfaces agitées électromagnétiquement : application au retraitement de déchets nucléaires. Autre. Université de Grenoble, 2012. Français. NNT : 2012GRENI098 . tel-00947353

**HAL Id: tel-00947353**

**<https://theses.hal.science/tel-00947353>**

Submitted on 15 Feb 2014

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE**

Spécialité : **Mécanique des Fluides, Énergétique, Procédés**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Cyril COURTESOLE**

Thèse dirigée par **Jacqueline ETAY**

préparée au sein du **Laboratoire Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés**

dans l'**École Doctorale Ingénierie – Matériaux, Mécanique, Énergétique, Environnement, Procédés, Production**

## **Transfert de masse aux interfaces agitées électromagnétiquement – application au retraitement de déchets nucléaires**

Thèse soutenue publiquement le **30 novembre 2012**,  
devant le jury composé de :

**Mme Elsa MERLE-LUCOTTE**  
LPSC, Grenoble, Présidente

**M. Alain JARDY**  
IJL, Nancy, Rapporteur

**M. Florent LEMONT**  
CEA, Marcoule, Rapporteur

**M. Claude RENAULT**  
CEA, Saclay, Examineur

**Mme Jacqueline ETAY**  
SIMaP, Saint-Martin d'Hères, Directrice de thèse





## REMERCIEMENTS

---

Le travail présenté dans ce mémoire n'aurait pu se faire sans les encouragements, l'appui, l'aide ou la collaboration de très nombreuses personnes que je tiens à remercier ici.

En tout premier lieu, j'adresse mes sincères remerciements à Jacqueline ETAY pour toute la patience dont elle a fait preuve durant la direction de cette thèse mais également pour ses encouragements, son soutien sans faille, sa disponibilité et sa bienveillance.

J'en profite aussi pour remercier Alain JARDY et Florent LEMONT pour avoir accepté la charge de rapporter ce travail. Merci également à Elsa MERLE-LUCOTTE qui m'a fait l'honneur de présider ce jury.

Je voudrais aussi exprimer ma reconnaissance envers le PCR ANSF et le GEDEPEON pour leur soutien financier. Je souhaite aussi témoigner ma gratitude à Michel ALLIBERT ainsi qu'à Bachir SAADI pour les précieux conseils qu'ils m'ont prodigués et remercie Denise FOSCALLO et Laure COINTRAUX pour m'avoir permis d'utiliser les boîtes à gants du LEPMI.

Ces années passées à EPM ont été très enrichissantes mais également très agréables à vivre. Pour cela, je tiens à saluer tous les membres du groupe pour l'ambiance chaleureuse et amicale qui y règne. J'aimerais aussi adresser mes remerciements à toute l'équipe technique. Merci donc à Christian GARNIER, Denis BON, Ghatfan HASSAN, Patrick PETITPAS et Roland ERNST pour leur disponibilité, leur aide mais aussi pour les pauses de l'après-midi. Je n'oublie pas non plus Gabriel FOURRIER pour qui j'ai une pensée toute particulière.

Cette ambiance de travail n'aurait probablement pas été aussi plaisante sans la présence de tous les « jeunes » du groupe à commencer par Benji. qui était aux premières loges et avec qui j'ai partagé mon bureau : je n'aurais pas pu tomber mieux. Merci Seb. pour toutes les discussions passionnées qu'on a pu avoir en salle info. et merci Jochen, Simona, Mikael, et tous les autres thésards que j'ai croisé durant mon séjour au labo.

Enfin, j'en profite également pour remercier mes proches pour leur soutien inconditionnel durant toutes ces longues années à commencer par ma famille et plus particulièrement mes parents qui m'ont toujours facilité la vie. Pour finir, Aurore je ne saurais jamais comment te remercier pour tout ce que tu as fait pour moi mais surtout pour me supporter au quotidien.





---

## TABLE DES MATIÈRES

---

<b>Avant-propos</b>	<b>1</b>
<b>Introduction</b>	<b>3</b>
<b>Chapitre I Contexte de l'étude</b>	<b>7</b>
1 L'énergie : un des défis majeurs du xxi <sup>e</sup> siècle ?	7
1.1 Bilan et perspective de la demande énergétique	7
1.2 La filière nucléaire	9
1.3 Vers la quatrième génération	12
2 Les réacteurs à sels fondus	15
2.1 Historique	15
2.2 Le Molten Salt Fast Reactor	16
2.3 Unité de retraitement du MSFR	17
3 État de l'art des procédés de retraitement du combustible	21
3.1 La voie hydrométallurgique	22
3.2 La voie pyrochimique	23
3.3 L'extraction réductrice liquide-liquide	27
<b>Chapitre II Aspects théoriques</b>	<b>33</b>
1 Thermodynamique des procédés d'extraction réductrice	33
1.1 Rappels de thermodynamique	33
1.2 Outil thermodynamique lié à l'étude des équilibres	36
1.3 Solutions réelles : influence des coefficients d'activité sur l'extraction	40
2 Cinétique de l'extraction liquide-liquide	45
2.1 Cinétique chimique	46
2.2 Transport de masse aux interfaces liquide-liquide	48
2.3 Études antérieures de transfert de masse aux interfaces liquide-liquide	54
3 Magnétohydrodynamique des fours à induction	58
3.1 Phénoménologie et mise en équation	58

## Table des matières

3.2	Brassage électromagnétique mono-fréquence à faible Reynolds magnétique	61
3.3	Excitation des modes de résonance d'une surface libre	65
<b>Chapitre III Expériences de transfert de masse</b>		<b>69</b>
1	Mise en œuvre du protocole expérimental	69
1.1	Système étudié	70
1.2	Prévision des facteurs d'extraction	74
1.3	Protocole expérimental	76
2	Dispositif expérimental mis en œuvre	78
2.1	Présentation du dispositif expérimental	78
2.2	Fonctionnement électrique du four à induction	84
2.3	Calcul des fréquences propres d'oscillation de l'interface liquide-liquide	87
3	Résultats obtenus	92
3.1	Expériences de reproductibilité	92
3.2	Extraction du cérium	97
3.3	Extraction du néodyme	103
3.4	Extraction du samarium	108
3.5	Co-extraction cérium-néodyme-samarium	109
<b>Chapitre IV Modélisation du réacteur expérimental</b>		<b>115</b>
1	Mise en place du modèle numérique	115
1.1	Hypothèses de travail	116
1.2	Mesure du champ magnétique à vide	117
1.3	Ordres de grandeur attachés à l'expérience	119
2	Stratégie de calcul	121
2.1	Détermination de la déformation statique de l'interface	122
2.2	Calcul des écoulements turbulents et de la thermique	125
2.3	Calcul du transfert de masse	131
3	Résultats obtenus	133
3.1	Détermination de la forme statique de l'interface	133
3.2	Champs de vitesse et de température calculés	135
3.3	Transfert de masse calculé	139
<b>Conclusion</b>		<b>145</b>
<b>Bibliographie</b>		<b>160</b>
<b>Annexe A Propriétés thermo-physiques</b>		<b>163</b>
1	Fluorure de lithium	163
2	Antimoine	164

3 Coefficients de diffusion	164
<b>Annexe B Résultats des analyses ICP</b>	<b>165</b>
1 Principes de mesure	165
1.1 Protocole de minéralisation	166
2 Données expérimentales	166
2.1 Expérience #1	167
2.2 Expérience #2	167
2.3 Expérience #A	168
2.4 Expérience #B	168
2.5 Expérience #D	169
2.6 Expérience #E	169
2.7 Expérience #G	170
<b>Annexe C Fonctionnement et réponse du générateur</b>	<b>171</b>
<b>Annexe D Mise en place du dispositif de prélèvements</b>	<b>177</b>
1 Ancien dispositif de prélèvements	177
2 Modifications apportées	178
<b>Annexe E Validation de l'implémentation du couplage des écoulements entre deux fluides</b>	<b>183</b>
1 Écoulement de Couette laminaire	183
2 Influence du maillage et de la méthode de couplage	184



---

## TABLE DES FIGURES

---

<b>Chapitre I</b>	<b>7</b>
I.1 Évolution de la production mondiale d'énergie primaire	8
I.2 Cycles uranium et thorium dans la charte isotopique	11
I.3 Évolution des différentes générations de réacteurs nucléaires	13
I.4 Design préliminaire du MSFR	16
I.5 Schéma de l'unité de retraitement associée au	19
I.6 Principaux procédés de séparation pyrochimiques	25
I.7 Schéma de principe de l'extraction réductrice liquide-liquide	27
 <b>Chapitre II</b>	 <b>33</b>
II.1 Activité du soluté i dans un mélange binaire en fonction de la composition	35
II.2 Représentation de la distribution de différents éléments lors de leur extraction par un agent réducteur R	37
II.3 Diagrammes d'ELLINGHAM de quelques chlorures et fluorures d'actinides et de lanthanides établis à partir des données thermodynamiques accessibles dans la littérature	39
II.4 Influence de la composition du solvant salin sur le coefficient de partage du thorium dans le système $\text{LiF}-\text{BeF}_2/\text{Li}-\text{Bi}$	40
II.5 Comparaison des coefficients de partage mesurés par FERRIS et calculés en ne prenant en compte que les coefficients d'activité dans le bismuth	44
II.6 Profils de concentration au voisinage de l'interface sel-métal suivant le ou les phénomène(s) contrôlant la cinétique	45
II.7 Modèle du film de LEWIS et WHITMAN	49
II.8 Modèle de pénétration de HIGBIE	51
II.9 Évolution du coefficient de transfert de masse k en fonction de la vitesse maximale de l'interface mercure-électrolyte $\omega h$	55

## Table des figures

II.10	Évolution du coefficient de transfert de masse $k$ en fonction de la fréquence et de l'intensité du champ magnétique	56
II.11	Formes dynamiques de l'interface mercure-électrolytique associées aux trois régimes de transfert	56
II.12	Cinétique d'extraction de différents actinides et lanthanides dans $\text{LiF}-\text{CaF}_2$ à $720^\circ\text{C}$	57
II.13	Distribution du champ magnétique dans une charge conductrice cylindrique pour $R\omega \gg 1$	62
II.14	Évolution de la vitesse moyenne de l'écoulement $\bar{u}$ et de l'intensité turbulente $u'/\bar{u}$ avec le paramètre d'écran $R\omega$	64
II.15	Brassages électromagnétiques produits par un champ magnétique alternatif de basse et de haute fréquence	65
II.16	Brassage électromagnétique obtenu par modulation de l'amplitude du champ magnétique	67
<b>Chapitre III</b>		69
III.1	Comparaison des enthalpies libres de formation de certains fluorures et des différences entre les activités de l'uranium et du lanthane en fonction de la température et du solvant métallique	71
III.2	Diagramme de phase binaire $\text{Li}-\text{Sb}$	73
III.3	Facteurs d'extraction du cérium, néodyme et samarium calculés pour nos conditions expérimentales	75
III.4	Protocole d'élaboration de l'alliage $\text{Li}-\text{Sb}$	77
III.5	Photographie de l'ensemble expérimental	78
III.6	Schéma de principe du fonctionnement d'un creuset froid	80
III.7	Représentation de l'intérieur de l'enceinte expérimentale	81
III.8	Schéma du dispositif de prélèvement	83
III.9	Photographies des prélèvements réalisés	83
III.10	Schéma électrique de l'installation	84
III.11	Amortissement du signal dans le circuit oscillant	86
III.12	Amplitudes maximales des déformations de la surface libre d'un bain de gallium pour différents modes $(0,l)$ obtenues en modulant l'amplitude du courant inducteur	87
III.13	Géométrie associée au calcul des fréquences propres d'oscillation de l'interface	88
III.14	Évolution de l'amplitude des variations de la fréquence du courant $f_1$ avec la fréquence de modulation $f_2$	91
III.15	Géométries expérimentales testées	92

III.16 Évolution de l'intensité efficace et de la fréquence du courant au cours de l'essai #2	93
III.17 Évolution des températures au cours de l'essai #2	93
III.18 Zoom sur l'encadré de la figure <a href="#">III.16</a>	94
III.19 Évolution des fractions massiques de Ce et de Li dans l'antimoine lors des essais de reproductibilité	95
III.20 Détermination des temps caractéristiques d'extraction lors des essais de reproductibilité	96
III.21 Photographies d'une coupe verticale du lingot obtenu lors des expériences #A et #B	97
III.22 Micrographies BSD d'échantillons issus de l'expérience #A	98
III.23 Analyses EDS d'un échantillon salin de l'expérience #A	99
III.24 Analyses EDS d'un échantillon métallique de l'expérience #A	100
III.25 Évolution des fractions massiques de Ce et de Li dans l'antimoine lors des expériences d'extraction du cérium – expériences #A et #B	101
III.26 Facteur d'extraction du cérium en fonction du temps – expériences #A et #B	102
III.27 Détermination des temps caractéristiques d'extraction du cérium lors des expériences #A et #B	103
III.28 Photographie d'une coupe verticale du lingot obtenu lors de l'expérience #D	104
III.29 Micrographies BSD d'échantillons issus de l'expérience #D	104
III.30 Analyses EDS d'un échantillon salin de l'expérience #D	105
III.31 Analyses EDS d'un échantillon métallique de l'expérience #D	106
III.32 Facteur d'extraction du néodyme en fonction du temps – expérience #D	107
III.33 Détermination de la constante de temps – expérience #D	107
III.34 Évolution du facteur d'extraction du samarium – expérience #E	108
III.35 Détermination de la constante de temps d'extraction du samarium – expérience #E	109
III.36 Facteur d'extraction du cérium, néodyme et samarium co-extraits – expérience #G	110
III.37 Détermination des constantes de temps de co-extraction du cérium, néodyme et samarium – expérience #G	110
<b>Chapitre IV</b>	<b>115</b>
IV.1 Schéma de la géométrie simulée	117



## Table des figures

IV.2	Comparaison du champ magnétique $B$ mesuré à vide et calculé sur l'axe, au centre de la bobine d'induction	118
IV.3	Schéma des couplages physiques	121
IV.4	Principe de la méthode VoF	123
IV.5	Schémas des méthodes de couplage entre les deux fluides	129
IV.6	Comparaison du coefficient de diffusion du cérium ( $\text{CeCl}_3$ ) dans $\text{LiCl-KCl}$ calculé par le modèle de Stokes-Einstein et mesuré expérimentalement	132
IV.7	Maillage utilisé pour le calcul de la forme de l'interface	133
IV.8	Visualisation de l'interface sel-métal à différents instants	134
IV.9	Altitude du centre de l'interface calculée numériquement – $z_i = 0 \text{ mm}$ à $t = 0 \text{ s}$	135
IV.10	Maillage utilisé pour le calcul des écoulements turbulents	136
IV.11	Densité de puissance joule $\chi$ en $\text{W m}^{-3}$ (gauche) et champ de température $T$ en $^\circ\text{C}$ (droite) calculés dans les deux fluides	137
IV.12	Lignes de courant et champ de vitesse calculés dans les deux fluides ; les vitesses sont données en $\text{cm s}^{-1}$	139
IV.13	Visualisation du champ de concentration de cérium dans la phase métallique	140
IV.14	Comparaison de l'évolution des fractions massiques de cérium mesurées (exp. #A) et calculées dans le métal	141
<b>Annexe C</b>		<b>171</b>
C.1	Évolution de l'intensité efficace $I$ du courant dans l'inducteur avec la tension de commande du générateur $U_c$	172
C.2	Amplitudes des signaux obtenus pour différentes fréquences de modulation – $U_c = 2.2 \text{ V}$ et $\beta = 0.5$	174
C.3	Évolution des rapports d'intensité $R_I$ et du taux de modulation $R_\alpha$ en fonction du taux de modulation de la consigne $\beta$ et de la fréquence de modulation $f_2$	175
<b>Annexe D</b>		<b>177</b>
D.1	Dispositif de prélèvements utilisé par PERRIER et SAADI	178
D.2	Modification du barillet du carrousel de prélèvements	179
D.3	Photographie de la pièce d'entraînement des tiges	180
D.4	Carrousel de prélèvements doté d'un faisceau de tubes nécessaire à l'aspiration du métal	180

D.5	Photographie du dispositif de prélèvements	181
<b>Annexe E</b>		183
E.1	Comparaison des profils de vitesses calculés et déterminés analytiquement dans le cadre d'un écoulement de Couette plan stratifié	184
E.2	Comparaison des vitesses interfaciales dans le sel et le métal obtenues sur deux maillages différents	185



---

## LISTE DES TABLEAUX

---

<b>Chapitre I</b>	<b>7</b>
I.1 Nombre de réacteurs nucléaires en service et puissance installée fin 2011	9
I.2 Comparatif des émissions de gaz à effet de serre données par l'analyse du cycle de vie des différentes sources de production électrique	10
I.3 Systèmes candidats retenus par le forum international génération iv	14
I.4 Principales caractéristiques du MSFR	18
I.5 Points d'ébullition ou de sublimation de quelques composés fluorurés de valence V ou VI	25
I.6 Synthèse des études d'extraction liquide-liquide menées en halogénures fondus	29
 <b>Chapitre II</b>	 <b>33</b>
II.1 Coefficients d'activité de quelques chlorures de lanthanides et d'actinides dans LiCl–KCl à 500 °C	41
II.2 Données thermodynamiques utilisées pour le calcul des constantes d'équilibre apparentes	43
II.3 Comparaison des constantes d'équilibre apparentes mesurées par FERRIS dans le système LiF–BeF <sub>2</sub> –ThF <sub>4</sub> (76-16-12 mol %)/Li–Bi à 600 °C et calculées en prenant, ou non, en compte les coefficients d'activité des solutés dans le bismuth liquide	44
 <b>Chapitre III</b>	 <b>69</b>
III.1 Propriétés physico-chimiques des différents solvants métalliques potentiels	70

## Liste des tableaux

III.2	Comparaison des températures de travail et des volumes de solvants étudiés en milieu fluorure	73
III.3	Données thermodynamiques utilisées pour le calcul préliminaire des facteurs d'extraction	74
III.4	Comparaison des constantes d'équilibre calculées à 950 °C à partir des données de la littérature	75
III.5	Grandeurs électriques du circuit oscillant mesurées à chaud (950 °C) dans la configuration où les deux phases sont en contact	86
III.6	Temps caractéristiques et coefficients cinétiques obtenus lors des essais de reproductibilité	96
III.7	Temps caractéristiques et coefficients cinétiques obtenus lors des expériences #A et #B	103
III.8	Temps caractéristiques et coefficients cinétiques obtenus lors de la co-extraction du cérium, du néodyme et du samarium – expérience #G	110
III.9	Récapitulatif des coefficients de transfert de masse et comparaison des facteurs d'extraction mesurés et calculés à 950 °C sans prendre en compte les coefficients d'activité dans le sel	112
III.10	Coefficients d'activité des fluorures de cérium, de néodyme et de samarium dans le fluorure de lithium déduits des mesures expérimentales	113
<b>Chapitre IV</b>		<b>115</b>
IV.1	Répartition de la puissance dissipée et des flux de chaleur simulés numériquement	136
<b>Annexe A</b>		<b>163</b>
A.1	Propriétés thermo-physiques du fluorure de lithium	163
A.2	Propriétés thermo-physiques de l'antimoine	164
A.3	Coefficients de diffusion à 950 °C	164
<b>Annexe B</b>		<b>165</b>
B.1	Longueurs d'onde utilisées lors de l'analyse des échantillons par ICP-AES	165
B.2	Concentrations de lithium et de cérium – expérience #1	167
B.3	Concentrations de lithium et de cérium – expérience #2	167
B.4	Concentrations de lithium et de cérium – expérience #A	168
B.5	Concentrations de lithium et de cérium – expérience #B	168
B.6	Concentrations de lithium et de néodyme – expérience #D	169

B.7	Concentrations de lithium et de samarium – expérience #E	169
B.8	Concentrations de lithium, cérium, néodyme et samarium – expérience #G	170
<b>Annexe C</b>		<b>171</b>
C.1	Coefficients liant la tension de consigne $U_c$ à l'intensité efficace $I$ du courant circulant dans l'inducteur	172
<b>Annexe E</b>		<b>183</b>
E.1	Influence de la taille des mailles interfaciales et comparaison de la méthode de couplage permettant d'assurer la continuité des vitesses et des contraintes tangentielles à l'interface entre les deux fluides	185



---

## NOMENCLATURE

---

### CARACTÈRES LATINS

$\alpha_i$		activité du composé $i$
$\mathbf{B}$ ( $B$ )	T	champ magnétique (ordre de grandeur du champ magnétique)
$\mathbf{E}$	$\text{V m}^{-1}$	champ électrique
$C$	F	capacité du coffret capacitif
$C_{\text{MX}_y}, C_M$	$\text{mol m}^{-3}$	concentration de $\text{MX}_y$ dans le sel et de $M$ dans le métal
$C_M^0$	$\text{mol m}^{-3}$	concentration de $M$ dans le métal à l'instant initial
$C_M^{\text{eq}}$	$\text{mol m}^{-3}$	concentration de $M$ dans le métal à l'équilibre
$C_M^i$	$\text{mol m}^{-3}$	concentration de $M$ dans le métal à l'interface
$D_M, D_R$		coefficient de partage de $M$ ou de $R$ (défini à partir des fraction molaire)
$D_{M,m}, D_{M,s}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	coefficient de diffusion de $M$ dans le métal et de $\text{MX}_y$ dans le sel
$f$	Hz	fréquence du champ magnétique
$f_2$	Hz	fréquence de modulation du champ magnétique
$\mathbf{f}_{\text{em}}$	$\text{N m}^{-3}$	densité de force électromagnétique
$F_M$		facteur d'extraction ou rendement de l'extraction de $M$
$G$	$\text{J mol}^{-1}$	enthalpie libre
$h_m, h_s$	m	hauteur de métal et de sel
$h_{\text{em}}$	m	hauteur caractéristique de dôme causée par la pression électromagnétique
$I$	A	intensité du courant circulant dans l'inducteur
$I_0$	A	amplitude du courant
$\mathbf{j}$	$\text{A m}^{-2}$	densité de courant induits
$j_{M,m}, j_{M,s}$	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$	densité de flux de masse de $M$ dans la phase métallique et saline
$k$	$\text{m s}^{-1}$	constante de transfert de masse globale
$k_m, k_s$	$\text{m s}^{-1}$	constante de transfert de masse dans le métal et le sel



## Nomenclature

$K_M^\circ$		constante d'équilibre thermodynamique de la réaction d'extraction de M
$K'_M$		constante d'équilibre apparente de la réaction d'extraction de M
$L_t$	H	inductance totale du circuit oscillant
$m(t)$		fonction de modulation du champ magnétique
$p$	Pa	pression
$p_{em}$	Pa	pression électromagnétique
$p_{sat}$	Pa	tension de vapeur
$P$		coefficient de partage (défini à partir des concentrations molaires)
$P_u$	W	puissance électrique utile
$r$	$\text{mol s}^{-1}$	vitesse de réaction
$r_s$	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$	vitesse de réaction surfacique
$r_s^+$	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$	vitesse de réaction surfacique dans le sens direct
$r_s^-$	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$	vitesse de réaction surfacique dans le sens indirect
$R$	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	constante des gaz parfait ( $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
$R_t$	$\Omega$	résistance totale du circuit oscillant
$n_i$	mol	quantité de matière du composé i
$n_m, n_s$	mol	quantité de matière du solvant métallique et salin
$s$	s	temps moyen de séjour au voisinage de l'interface (modèle de DANCKWERTS)
$S$	$\text{m}^2$	aire interfaciale
$S_{M/M'}$		facteur de séparation du couple d'élément M et M'
$t$	s	temps
$t_c$	s	constante de temps caractéristique de la réaction chimique
$t_e$	s	constante de temps caractéristique du circuit oscillant
$t_m, t_s$	s	constante de temps caractéristique du transfert de masse dans la phase métallique et dans la phase saline
$T$	K	température
$T_e$	K	température d'ébullition
$T_f$	K	température de fusion
$u(U)$	$\text{m s}^{-1}$	vitesse du fluide (vitesse caractéristique)
$u_A$	$\text{m s}^{-1}$	vitesse d'Alfvén
$U_c$	V	tension aux bornes du circuit oscillant
$V_m, V_s$	$\text{m}^3$	volume de solvant métallique ou salin
$x_i$		fraction molaire du composé i
$Z_c$	$\Omega$	impédance du circuit oscillant
$Z_g$	$\Omega$	impédance du générateur

CARACTÈRES GRECQUES

$\alpha$		amplitude de modulation du courant circulant dans l'inducteur
$\gamma$	$\text{N m}^{-1}$	tension interfaciale
$\gamma_i$		coefficient d'activité du composé i
$\gamma_i^\infty$		coefficient d'activité du composé i à dilution infinie
$\delta$	m	épaisseur de peau électromagnétique
$\delta_{c,m}, \delta_{c,s}$	m	épaisseurs des couches de diffusion chimique dans le métal et le sel
$\delta_v$	m	épaisseur de la sous-couche visqueuse
$\Delta_f G_M$	$\text{J mol}^{-1}$	enthalpie libre de formation du composé M
$\Delta_r G$	$\text{J mol}^{-1}$	enthalpie libre de réaction
$\epsilon_0$	$\text{F m}^{-1}$	permittivité électrique du vide
$\eta_i(r, \theta, r)$	m	altitude de l'interface
$\eta_{sl}(r, \theta, r)$	m	altitude de la surface libre
$\theta_c$	s	temps caractéristique de séjour au voisinage de l'interface (modèle de HIGBIE)
$\lambda$	m	distance à l'interface (modèle de DAVIES)
$\lambda_{kl}$	$\text{m}^{-1}$	pseudo nombre d'onde du mode (k,l)
$\mu$	$\text{Pa s}$	viscosité dynamique du fluide
$\mu_0$	$\text{H m}^{-1}$	perméabilité magnétique du vide
$\mu_i$	$\text{J mol}^{-1}$	potentiel chimique du composé i
$\nu$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	viscosité cinématique
$\nu_i$		coefficient stœchiométrique
$\xi$	mol	avancement de la réaction
$\rho$	$\text{kg m}^{-3}$	densité
$\sigma$	$\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$	conductivité électrique
$\Phi_m(r, \theta, z, t)$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	potentiel de vitesse dans le métal
$\omega$	$\text{rad s}^{-1}$	pulsation du champ magnétique

NOMBRES ADIMENSIONNELS

Re	Nombre de Reynolds
Rm	Nombre de Reynolds magnétique
Rw	Paramètre d'écran
Sc	Nombre de Schmidt
St	Nombre de Stanton massique



---

## AVANT-PROPOS

---

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans le cadre du programme interdisciplinaire PACEN – Programme sur l'Aval du Cycle et l'Énergie Nucléaire – piloté par le CNRS et mis en place en 2006. Successeur du programme interdépartemental PACE – Programme sur l'Aval du Cycle Électronucléaire – initié en 1997 en réponse à loi n° 91-1381 du 30 décembre 1991, dite loi BATAILLE, relative aux recherches sur la gestion des déchets radioactifs, PACEN a pour objectif la coordination de la réponse du CNRS suite à la promulgation de la loi n° 2005-81 du 13 juillet 2005 fixant les orientations de la politique énergétique ainsi que de la loi n° 2006-739 du 28 juin 2008 relative à la gestion durable des matières et déchets radioactifs. Organisé en six GNR<sup>1</sup> et trois PCR<sup>2</sup>, ces travaux ont reçu le soutien du PCR ANSF – Application Nucléaire des Sels Fondus – co-dirigé par Sylvie DELPECH et Daniel HEUER ainsi que du GNR GEDEPEON – Gestion des Déchets et Production d'Énergie par des Options Nouvelles – coordonné par Elsa MERLE-LUCOTTE et Alain ZAETTA.

---

<sup>1</sup>Groupe National de Recherche

<sup>2</sup>Programme Concerté de Recherche



---

## INTRODUCTION

---

Face à un secteur énergétique en pleine mutation confronté à une demande en constante progression et ne pouvant ignorer son impact environnemental, l'industrie nucléaire se présente de plus en plus comme un acteur incontournable du marché à moyen terme. Forte de ses capacités de production massive fournissant une énergie à un coût compétitif et stable tout en conciliant un bilan carbone très favorable, cette filière connaît depuis quelques années un regain d'intérêt. Toutefois, le développement durable du nucléaire de fission passe nécessairement par la mise en service d'une nouvelle génération de réacteurs capables d'optimiser les ressources naturelles. Pour coordonner les efforts de recherche et développement autour de ces réacteurs du futur dits de génération IV, un forum international chargé d'établir le cahier des charges de ces nouveaux systèmes a été mis en place en 2000. Six concepts prometteurs – parmi lesquels figure le Molten Salt Fast Reactor – répondant potentiellement aux contraintes imposées par le GIF ont été sélectionnés.

En plus des critères de compétitivité économique et d'optimisation des ressources naturelles, la durabilité de la filière nucléaire passe aussi par une meilleure gestion des déchets engendrés se traduisant par la fermeture du cycle combustible. Pour répondre à cette attente, la recherche de procédés permettant le multi-recyclage du combustible usé est une priorité. Du fait de ses nombreux atouts, la pyrochimie est aujourd'hui sérieusement envisagée pour remplir cette tâche. Utilisant des sels fondus et des métaux liquides à haute température, cette voie a connu un nouvel essor au début des années 1990. En France, les potentialités offertes par ce type de procédés ont notamment été évaluées suite à la loi BATAILLE de 1991. Parmi les pistes envisagées, l'électroraffinage et l'extraction réductrice liquide-liquide font figure de référence. Cependant, si deux pilotes pré-industriels reposant sur le procédé électrochimique ont été testés aux États-Unis et en Russie, les recherches portant sur les procédés d'extraction liquide-liquide sont restées cantonnées à l'échelle du laboratoire. En effet, leur mise en œuvre à une échelle industrielle nécessite l'étude des cinétiques de transfert ainsi que le développement de solutions technologiques capables d'assurer ce changement de taille.

Actuellement, la seule industrie utilisant l'extraction réductrice est la métallurgie, notamment lors des étapes de raffinage des poches d'acier. Dans ce genre de procédés, il est généralement admis que l'étape cinétiquement limitante est le transfert de masse des espèces réactives à l'interface liquide-liquide et non la cinétique chimique ; il convient donc d'optimiser les conditions hydrodynamiques pour favoriser les transferts de masse. Pour ce faire, l'induction électromagnétique s'avère être une solution technologique séduisante puisqu'elle permet d'assurer le chauffage et le brassage des fluides sans contact matériel.

Ces travaux de thèse visent d'une part à étudier les cinétiques de transfert de trois lanthanides (cérium, néodyme et samarium) contenus dans un sel fluoré vers une nappe d'antimoine et d'autre part à déterminer les potentialités offertes par l'induction électromagnétique pour contrôler les cinétiques des échanges intervenant lors d'une opération d'extraction réductrice. Plus particulièrement, nous utiliserons un dispositif mis en place au laboratoire depuis une dizaine d'années, basé sur l'utilisation d'un champ magnétique bi-fréquence adapté, permettant d'agiter l'interface à une fréquence proche de ses fréquences naturelles. Ce mémoire s'articule autour de quatre chapitres.

Dans le premier chapitre, le contexte global de l'étude est décrit. Nous revenons sur la situation énergétique mondiale et décrivons le Molten Salt Fast Reactor qui, pour fonctionner, sera associé à une usine de retraitement utilisant l'extraction liquide-liquide. Un aperçu des travaux effectués sur la pyrochimie nucléaire clôt cette première partie.

Le deuxième chapitre regroupe les aspects théoriques nécessaires à la compréhension de l'étude présentée. Les notions thermodynamiques indispensables à la compréhension des équilibres sont décrites avant de présenter le modèle utilisé pour déterminer la cinétique d'extraction des lanthanides. Enfin, le principe de l'induction électromagnétique achève ce chapitre.

Le troisième chapitre de ce mémoire est consacré à l'étude expérimentale réalisée durant ces travaux. À partir des considérations évoquées au chapitre précédent, le choix du système étudié est décrit. La description de l'installation expérimentale mise en œuvre précède les résultats obtenus.

Enfin, la modélisation numérique du réacteur visant à simuler les transferts de masse associés à nos expériences fait l'objet du dernier chapitre de ce manuscrit. Les modèles utilisés et les hypothèses faites pour réaliser cette simulation sont présentés et les résultats des calculs sont comparés aux expériences.

La conclusion de ce mémoire reprend les principaux résultats des travaux et ouvre sur les perspectives offertes par l'extraction réductrice appliquée aux déchets nucléaires et à la métallurgie.







# CHAPITRE I

---

## CONTEXTE DE L'ÉTUDE

---

Ce premier chapitre vise à présenter le contexte général des travaux qui ont été menés. Il est constitué de trois parties distinctes.

Le contexte énergétique global et les enjeux futurs sont tout d'abord décrits dans une première section. Il s'agit de mettre en évidence le rôle prépondérant de l'énergie nucléaire dans le mix énergétique. Pour cela, le bilan actuel de l'énergie nucléaire dans le monde est dressé et les filières d'avenir, dites de génération iv, sont présentées.

La seconde partie de ce chapitre s'attache à la description d'un réacteur de génération iv particulier : le Molten Salt Fast Reactor. La genèse de ce concept est tout d'abord abordée avant de passer en revue le concept tel qu'il est en l'état actuel. L'unité de retraitement pyrochimique associée à ce réacteur est également présentée.

Enfin, la dernière section de ce chapitre est consacrée à l'étude bibliographique des procédés mis en œuvre pour le retraitement des combustibles usés. Après un bref historique des différents procédés pyrochimiques ayant été étudiés, l'accent est mis sur l'extraction liquide-liquide, encore appelée extraction réductrice.

### 1 L'ÉNERGIE : UN DES DÉFIS MAJEURS DU XXI<sup>E</sup> SIÈCLE ?

#### 1.1 *Bilan et perspective de la demande énergétique*

Depuis le début du xix<sup>e</sup> siècle, la modernisation de nos sociétés, portée par les révolutions industrielles successives, a permis d'accroître le niveau de vie d'une partie de la population mondiale. Cette industrialisation s'est accompagnée d'une forte augmentation de la demande énergétique assurée en majeure partie par l'utilisation de la biomasse et des ressources fossiles jusque dans les années 1970. Avec le premier choc pétrolier de 1973, la hausse du cours du pétrole a rendu l'énergie nucléaire compétitive, permettant son

déploiement. À la fin du <sup>xx</sup>e siècle, la prise de conscience des conséquences climatiques liées aux activités anthropiques a permis l'émergence de nouvelles filières de production reposant sur des énergies renouvelables (éolien, solaire et géothermie). Néanmoins, la part des énergies carbonées dans le bouquet énergétique mondial est toujours largement dominante puisqu'elle représentait plus de 80 % des 12 290 Mtep<sup>1</sup> produits en 2009 (figure I.1) [IEA09].

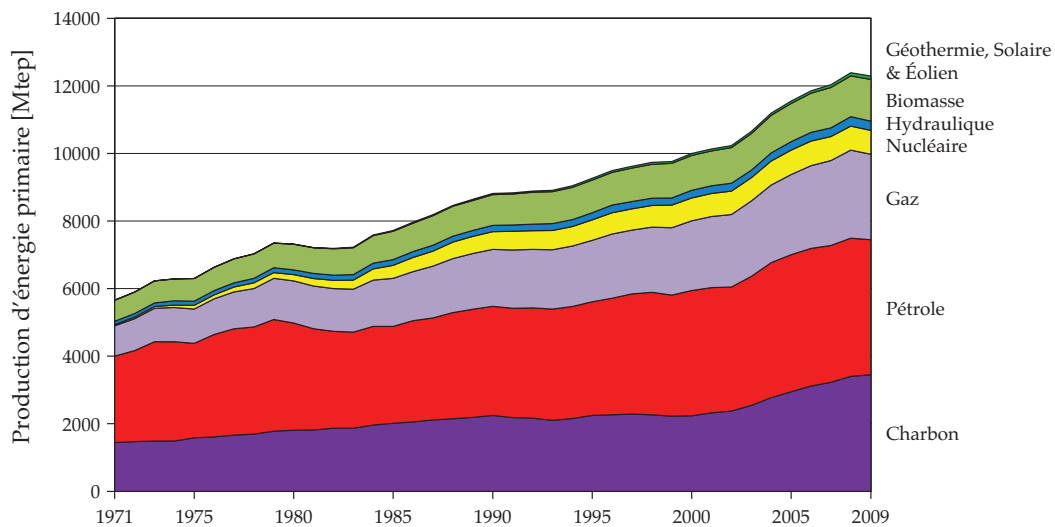


FIGURE I.1: Évolution de la production mondiale d'énergie primaire [IEA09]

Au cours des prochaines décennies, la demande énergétique devrait continuer de progresser pour répondre à l'augmentation des besoins des pays émergents, qui connaissent une croissance économique forte, ainsi qu'à l'accroissement démographique. Les projections de l'Organisation des Nations Unies (ONU) indiquent que la population mondiale pourrait augmenter de plus de 30 % d'ici le milieu du siècle, passant de 7 milliards d'habitants en 2011 à 9.3 milliards en 2050 [UN11]. Ainsi, l'AIE<sup>2</sup> estime que la demande énergétique mondiale devrait croître au rythme de 1.5 % par an jusqu'en 2030, conduisant à une augmentation des besoins en énergie primaire de l'ordre de 40 %. D'autres auteurs pronostiquent même le doublement de la demande à l'horizon 2050 par rapport à celle de l'année 2000 [Mer05].

Par ailleurs, les facteurs climatiques doivent nécessairement être pris en compte pour répondre à ces besoins croissants. Le scénario le plus optimiste du Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat (GIEC)

<sup>1</sup>Million de tonnes équivalent pétrole ; 1 tep correspond à 41.868 GJ ou 11.63 MWh

<sup>2</sup>L'Agence Internationale à l'Énergie est une organisation autonome de l'Organisation de Coopération et de Développement Économique (OCDE).

prévoit une hausse de la température globale de 2 à 2.4 °C par rapport à la période préindustrielle si les émissions de gaz à effet de serre se stabilisent autour de 445 à 490 ppm équivalent-CO<sub>2</sub><sup>3</sup> ; intervalle correspondant à une diminution des émissions de CO<sub>2</sub> en 2050 de 50 à 85 % par rapport à celles de l'année 2000. Cependant, le scénario le plus vraisemblable, basé sur une stabilisation des émissions, engendrerait une élévation de la température du globe de 2.8 à 3.2 °C [IPCC08].

Enfin, l'indisponibilité à moyen et long termes des énergies fossiles causée par l'appauvrissement des ressources pèsera de plus en plus sur le coût de l'énergie. Une réorganisation et une optimisation du mix énergétique s'avèrent alors inéluctables pour faire face à ces enjeux majeurs. En dépit du fait que l'industrie nucléaire peine toujours à être acceptée par les opinions publiques, il est évident que le nucléaire de fission jouera un rôle croissant ces prochaines années.

## 1.2 La filière nucléaire

À la fin de l'année 2011, 435 réacteurs nucléaires – principalement des réacteurs à eau pressurisée (REP ou PWR) et des réacteurs à eau bouillante (REB ou BWR) – étaient en service à travers le monde (table I.1). Avec 369 GW<sub>e</sub> installés, ce parc permet d'assurer 13.5 % de la production mondiale d'électricité [IAEA12].

Type de réacteur	PWR	BWR	PHWR <sup>a</sup>	LWGR <sup>b</sup>	GCR <sup>c</sup>	FBR <sup>d</sup>
Nombre de réacteurs	270	84	47	15	17	2
Puissance installée [GW <sub>e</sub> ]	248.4	77.7	23.1	10.2	8.8	0.6

<sup>a</sup>Pressurized Heavy-Water Reactor – <sup>b</sup>Light-Water-Cooled, Graphite-Moderated Reactor – <sup>c</sup>Gas-Cooled, Graphite-Moderated Reactor – <sup>d</sup>Fast Breeder Reactor

TABLE I.1: Nombre de réacteurs nucléaires en service et puissance installée fin 2011 [IAEA12]

Bien que le nombre de réacteurs en service se soit infléchi suite à l'accident de Fukushima et à la fermeture consécutive de huit tranches en Allemagne, l'AIEA (Agence Internationale à l'Énergie Atomique) estime que le déploiement du nucléaire devrait s'accélérer à moyen terme. Selon elle, la puissance installée pourrait être comprise entre 560 et 1228 GW<sub>e</sub> à l'horizon 2050 [IAEA11]. De son côté, l'AIE prévoit que ce chiffre pourrait atteindre 1200 voire 2000 GW<sub>e</sub> à la même date.

<sup>3</sup>À titre d'information, la concentration de gaz à effet de serre dans l'atmosphère était de 375 ppm équivalent-CO<sub>2</sub> en 2005

Cet engouement pour cette énergie s'explique par les nombreux avantages que présente la fission pour répondre aux problématiques énergétiques futures. Sa capacité de production massive n'est plus à démontrer et le nucléaire offre une concentration énergétique bien supérieure à n'importe quelles autres sources d'énergie puisqu'une fission libère en moyenne 200 MeV<sup>4</sup> contre 9.25 eV pour la combustion d'une molécule de méthane ; l'enthalpie de la réaction de combustion du méthane étant de  $-891 \text{ kJ mol}^{-1}$ . À titre d'exemple, la fission de 1.2 g d'uranium 235 (contenu dans 170 g d'uranium naturel) produit autant d'énergie que la combustion de 1135 kg de méthane à savoir 1 kW électrique pendant un an (en considérant un rendement de 33 % pour la fission nucléaire et de 50 % pour la combustion du méthane).

Même si les chiffres varient beaucoup selon les sources – SOVACOOOL a recensé des estimations allant de 1.4 à 288 g équivalent- $\text{CO}_2/\text{kWh}_e$  [Sov08] – il faut également souligner que l'industrie nucléaire est peu émettrice de  $\text{CO}_2$  comme on peut le voir dans la table I.2. La croissance de cette industrie pourrait donc permettre de diminuer, ou en tout cas de stabiliser, les émissions de gaz à effet de serre comme le préconise le GIEC.

Source d'énergie	Émission de gaz à effet de serre (g équivalent- $\text{CO}_2/\text{kWh}$ )		
Charbon	950	à	1250
Pétrole	500	à	1200
Gaz naturel (cycle combiné)	440	à	780
Nucléaire (*)	3	à	24
Biomasse	35	à	99
Hydraulique	1	à	44
Photovoltaïque	43	à	76
Éolien	8	à	19

(\*) SOVACOOOL estime plutôt à 66 g équivalent- $\text{CO}_2/\text{kWh}$  les émissions liées à la production nucléaire.

TABLE I.2: Comparatif des émissions de gaz à effet de serre données par l'analyse du cycle de vie des différentes sources de production électrique [Wei06]

Enfin, au contraire des énergies fossiles, la durabilité de la filière nucléaire peut être sérieusement envisagée à condition d'adopter de nouvelles technologies de réacteurs. Alors que les réserves fossiles sont estimées, au rythme actuel de production, à 54 ans pour le pétrole, 64 ans pour le gaz naturel et

<sup>4</sup>1 eV =  $1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

112 ans pour le charbon [BP12], les ressources d'uranium exploitables à un coût inférieur à 260 \$/kg se montent à 6.3 Mt (dont 0.8 Mt à 40 \$/kg et 2.9 Mt à 80 \$/kg) d'après le livre rouge de l'AEN<sup>5</sup> de 2009. Avec une consommation annuelle de l'ordre de 60 000 t/an, elles permettent d'assurer l'exploitation des réacteurs actuels durant une centaine d'années [NEA10]. Ces chiffres sont toutefois à nuancer puisqu'ils ne prennent en compte ni l'évolution de la demande, ni les réserves prouvées ou possibles. En comptabilisant les ressources d'uranium non découvertes, un parc de réacteurs à eau légère pourrait fonctionner environ 300 ans.

Cette limite peut être considérablement repoussée en remplaçant les réacteurs actuels par des réacteurs surgénérateurs capables de produire, à partir d'éléments dits fertiles, plus de noyaux fissiles qu'ils n'en consomment. Il faut en effet préciser que seul 0.72 % de l'uranium naturel est utilisable aujourd'hui puisque la majorité des réacteurs en service fonctionne à partir du seul isotope fissile présent naturellement sur Terre : l'uranium 235.

Deux cycles combustibles différents décrits sur la figure I.2 peuvent ainsi être envisagés pour produire artificiellement ces noyaux fissiles : le cycle  $^{238}\text{U}/^{239}\text{Pu}$  (dit cycle uranium) et le cycle  $^{232}\text{Th}/^{233}\text{U}$  (dit cycle thorium). Dans les deux cas, l'isotope fissile est produit par capture neutronique sur le noyau fertile puis par décroissance radioactive (désintégration  $\beta^-$ ).

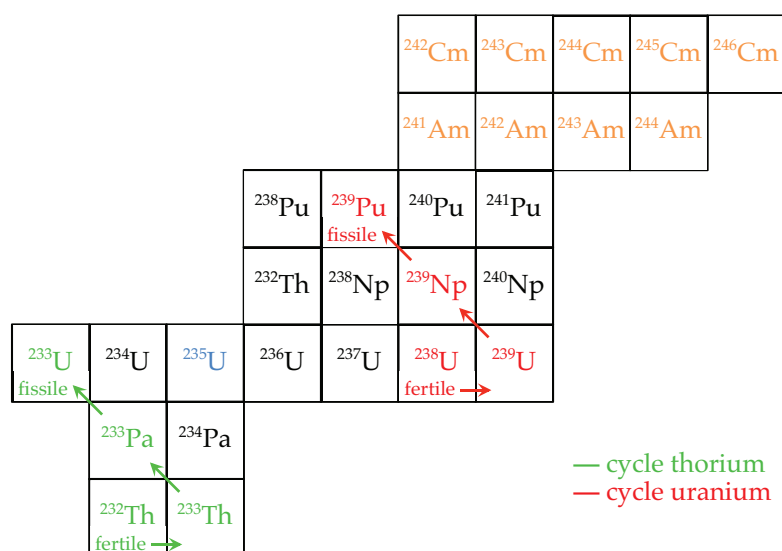


FIGURE I.2: Cycles uranium et thorium dans la charte isotopique

<sup>5</sup>L'Agence pour l'Énergie Nucléaire est une organisation intergouvernementale spécialisée de l'OCDE fondée en 1958.

Les réacteurs surgénérateurs permettront donc de valoriser les matières fertiles qui constituent 99.2 % de l'uranium naturel (uranium 238) ainsi que l'intégralité du thorium naturel, trois fois plus abondant dans la croûte terrestre que l'uranium et dont le seul isotope est le thorium 232. Bien que non renouvelable, l'énergie nucléaire serait alors une source d'énergie durable puisque les ressources se chiffraient en centaines de milliers d'années. Cependant, la condition *sine qua non* pour faire de la fission nucléaire une filière d'approvisionnement énergétique pérenne à long terme est de déployer ces réacteurs avant les années 2060 à 2080 [Mer08] ; les surgénérateurs ayant besoin d'exploiter les ressources naturelles pour démarrer la production de noyaux fertiles.

Malgré ces avantages, cette industrie soulève également de nombreuses problématiques : prolifération des matières nucléaires, risques liés à l'exploitation (sûreté nucléaire) et gestion des déchets sont autant de points qui rendent difficile son acceptabilité par les opinions publiques. Les réacteurs du futur, dits de génération IV, en plus d'être surgénérateurs pour assurer la durabilité de l'énergie nucléaire, devront aussi prendre en compte ces différents paramètres.

### 1.3 Vers la quatrième génération

Le nucléaire civil s'est développé à partir des années 1950. De nombreux progrès technologiques ont permis de passer des premiers prototypes aux réacteurs en service aujourd'hui. Ces sauts technologiques sont désormais désignés en terme de génération (figure I.3) :

- La première génération regroupe les premiers prototypes et les réacteurs construits avant 1970. En France, elle est représentée par les réacteurs UNGG<sup>6</sup> mis en service entre les années 1956 et 1976.
- La deuxième génération désigne les réacteurs construits avant la fin du xx<sup>e</sup> siècle et qui sont actuellement exploités. Ce sont, pour la plupart, des réacteurs à eau légère ou lourde fonctionnant en spectre neutronique thermique. Les 58 réacteurs en fonctionnement sur le territoire national assurant 77.7 % de la production électrique française sont des réacteurs de cette génération (REP). Ils ont été mis en service commercialement entre 1978 (Fessenheim-1) et 2002 (Civaux-2).
- Les réacteurs de troisième génération sont une évolution de la génération précédente incluant des améliorations en termes de sûreté, d'utilisation du combustible ou encore de rendement. Le réacteur EPR<sup>7</sup> en cours de

<sup>6</sup>Uranium Naturel-Graphite-Gaz

<sup>7</sup>European Pressurized Reactor/Evolutionary Power Reactor

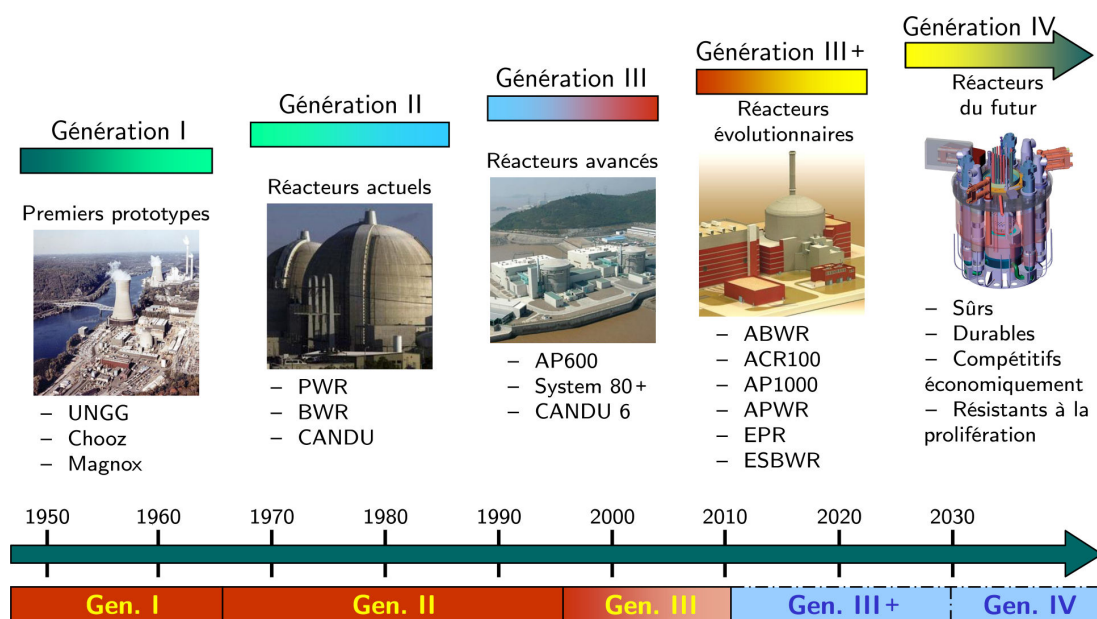


FIGURE I.3: Évolution des différentes générations de réacteurs nucléaires [GIF02]

construction depuis 2007 sur le site de Flamanville constituera le premier réacteur de cette génération en France.

- Enfin, la génération IV est celle des réacteurs du futur ; leur commercialisation étant prévue à l'horizon 2030. Encore à l'étude actuellement, ils devront toutefois respecter un certain nombre de critères définis par le forum international génération IV (GIF).

Fondé en 2000 à l'initiative du département à l'énergie des États-Unis par neuf états<sup>8</sup>, le GIF compte aujourd'hui treize membres après l'adhésion de la Suisse en 2002, d'Euratom en 2003 et de la Chine et de la Fédération de Russie en 2006 [GIF-IV]. Partant du constat que l'énergie nucléaire sera nécessaire pour répondre à la demande énergétique tout en assurant la prévention des risques liés aux enjeux climatiques, le forum a été créé pour organiser la coordination internationale des études menées sur les systèmes nucléaires de génération future. Il a aussi en charge la sélection des systèmes candidats qui repose sur les critères suivants :

- Sûreté nucléaire : les systèmes de génération IV devront présenter un niveau de sûreté amélioré.
- Résistance à la prolifération : détourner de la matière fissile d'un système de dernière génération à des fins d'armement devra être extrêmement

<sup>8</sup> Afrique du Sud, Argentine, Brésil, Canada, Corée du Sud, États-Unis, France, Japon et Royaume-Uni.



contraignant et dissuasif. Ces réacteurs devront également être capables de résister à des attaques terroristes.

- Compétitivité économique : le coût sur un cycle de vie des systèmes de génération IV ne devra pas excéder celui d'autres énergies. Par ailleurs, les risques financiers liés à la mise en œuvre de ces réacteurs devront être comparables à ceux des autres projets énergétiques.
- Développement durable : les ressources naturelles devront être optimisées par les systèmes de génération IV pour assurer la durabilité de la fission nucléaire tout en minimisant la quantité de déchets en tendant vers la fermeture du cycle combustible.

Système	Caloporteur	Spectre neutronique	Cycle
VHTR (Very-High Temperature Reactor)	Hélium	thermique	ouvert
SCWR (Supercritical Water Reactor)	Eau	thermique / rapide	ouvert / fermé
GFR (Gas-cooled Fast Reactor)	Hélium	rapide	fermé
LFR (Lead-cooled Fast Reactor)	Plomb	rapide	fermé
SFR (Sodium-cooled Fast Reactor)	Sodium	rapide	fermé
MSFR (Molten Salt Fast Reactor)	Sels fluorés	rapide	fermé

TABLE I.3: Systèmes candidats retenus par le forum international génération IV [GIF02]

En 2002, les membres du forum ont identifié six candidats prometteurs répertoriés dans la table I.3 répondant, *a priori*, aux critères énoncés précédemment et sur lesquels les différents membres focalisent désormais leurs efforts de recherche et développement. Pour répondre notamment au critère de durabilité, le cycle combustible de la plupart des systèmes est fermé (recyclage du combustible) et le spectre neutronique rapide ; la surrégénération étant impossible en spectre neutronique thermique pour le cycle uranium.

Parmi ces six concepts, le MSFR se différencie par de nombreux aspects et représente certainement la plus grande rupture technologique par rapport aux réacteurs à eau légère en service actuellement. Sa description et son principe de fonctionnement sont abordés dans la section suivante.

## 2 LES RÉACTEURS À SELS FONDUS

2.1 *Historique*

Le concept de réacteurs à sels fondus est né dans les années 1950 à l’Oak-Ridge National Laboratory (ORNL), Tennessee, sous l’impulsion du programme militaire de propulsion aéronautique nucléaire. Un premier réacteur expérimental, l’ARE (Aircraft Reactor Experiment), d’une puissance de  $2.5 \text{ MW}_{\text{th}}$  fut mis en service en 1954 et fonctionna une centaine d’heures au sol [Bri57, Bet57a, Bet57b]. Suite à cette expérience, le projet évolua vers un réacteur de démonstration destiné à la production d’électricité : le MSRE (Molten Salt Reactor Experiment) [Hau70]. Durant les années 1964 à 1969, ce réacteur de  $8 \text{ MW}_{\text{th}}$  fut chargé avec différents combustibles : uranium enrichi à 30 % (entre 1964 et 1968), uranium 233 pur (entre 1968 et 1969) puis plutonium 239 lors de la dernière année.

Fort de ce succès, l’étude d’un réacteur surgénérateur de puissance ( $1 \text{ GW}_e$ ) associé à une usine de retraitement – le MSBR (Molten Salt Breeder Reactor) – débuta en 1969 [Bet70, Wha70]. Tout comme ses prédécesseurs, ce réacteur présentait la particularité d’utiliser un combustible liquide servant également de caloporteur : il s’agissait d’un mélange  $\text{LiF}-\text{BeF}_2-\text{ThF}_4$  dans lequel l’uranium 233 était en solution. Le MSBR devait être associé à une usine de retraitement permettant de retirer les produits de fission du sel combustible et de récupérer l’uranium 233 produit en cœur afin de maintenir son fonctionnement. Le réacteur était conçu pour fonctionner en spectre neutronique thermique, modéré par des canaux en graphite dans lesquels le combustible liquide circulait. Bien que prometteur, ce projet de réacteur basé sur la filière  $^{232}\text{U}/^{233}\text{Th}$  fut abandonné en 1976.

Ce concept a été repris en France jusqu’en 1983 par le Commissariat à l’Énergie Atomique (CEA) avec le projet de réacteur sous-critique TASSE<sup>9</sup> [Ber00] ainsi que par Électricité de France (EdF) avec le projet d’incinérateur d’actinides AMSTER<sup>10</sup> [Lec01]. Des études sont également en cours au Japon depuis les années 1980 avec le projet Thorims-NES<sup>11</sup> [Fur90].

En 1999, le CNRS entreprit la réévaluation neutronique du concept de MSBR dans le cadre de la thèse d’Alexis NUTTIN [Nut02] réalisée au Laboratoire de Physique Subatomique et Cosmologique de Grenoble. Ces travaux faisant apparaître un coefficient de température globalement positif, rendant ainsi le MSBR intrinsèquement instable, ont abouti à la définition d’un nou-

---

<sup>9</sup>Thorium based Accelerator driven System with Simplify fuel cycle for long term Energy production

<sup>10</sup>Actinide Molten Salt TransmutER

<sup>11</sup>THORium Molten Salt Nuclear Energy Synergetics system

veau concept de réacteur : le TMSR (Thorium Molten Salt Reactor). Avec la thèse de Ludovic MATHIEU, le concept évolua encore en adoptant un spectre neutronique rapide suite à la disparition des canaux de graphite présents en cœur et nécessaires à la modération du flux neutronique [Mat05]. Enfin, l'influence et le dimensionnement de l'unité de retraitement sur le fonctionnement du réacteur ont été étudiés lors de la thèse de Xavier DOLIGEZ [Dol10]. C'est ce concept qui figure parmi les six réacteurs de génération IV retenus par le GIF et qui porte désormais le nom de MSFR.

## 2.2 Le Molten Salt Fast Reactor [Dol10]

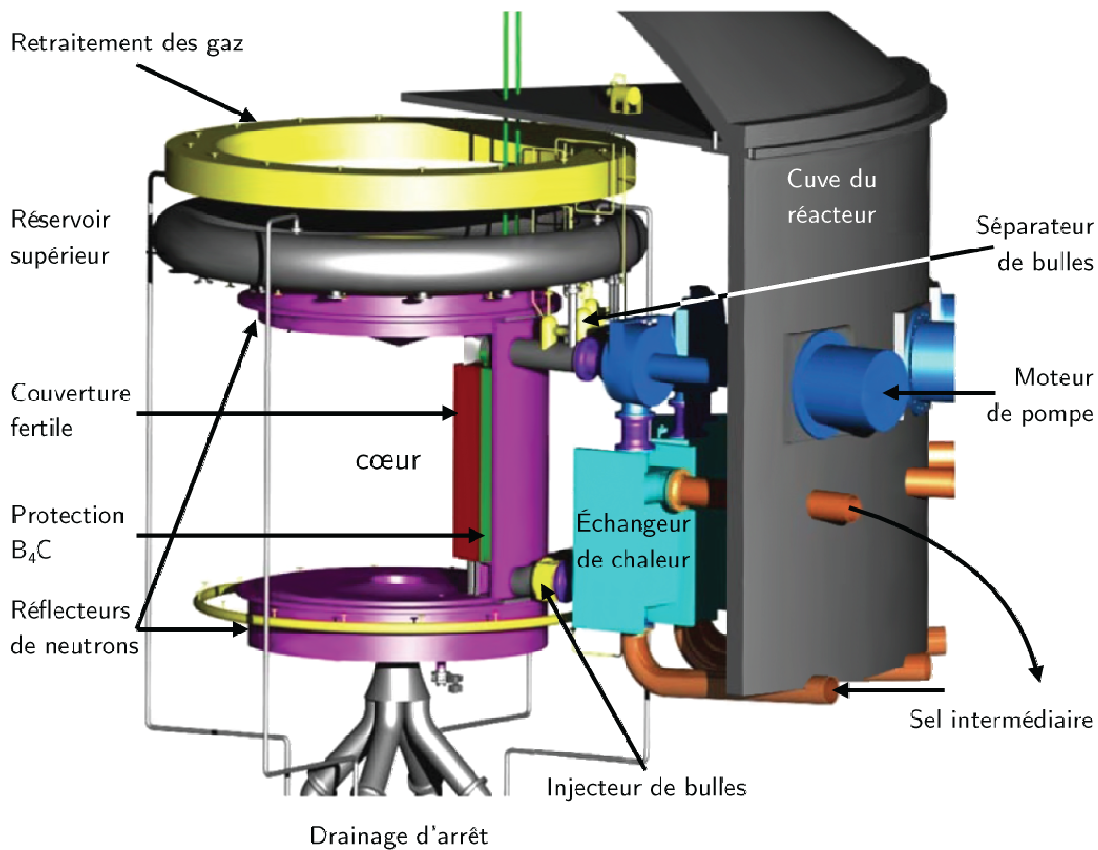


FIGURE I.4: Design préliminaire du MSFR [SNE11]

Le MSFR est, comme son nom l'indique, un réacteur à spectre neutronique rapide dont la particularité repose sur l'utilisation d'un combustible liquide servant également de caloporteur. Comme ses prédécesseurs, ce réacteur fonctionne sur le cycle thorium qui présente l'avantage de produire moins de noyaux lourds. Dans sa configuration actuelle, le réacteur est dimensionné pour produire une puissance de  $3\text{GW}_{\text{th}}$ , soit  $1.5\text{GW}_e$ ; la température de

fonctionnement étant fixée aux alentours de 700 °C. Ses principales caractéristiques sont regroupées dans la table I.4 et le design actuel du réacteur est visible sur la figure I.4.

N'étant plus modéré, le cœur du réacteur est un simple canal cylindrique de 2.26 m de diamètre et 2.26 m de hauteur permettant de contenir 9 m<sup>3</sup> de sel combustible sur les 18 m<sup>3</sup> nécessaires à son fonctionnement ; les 50 % restants circulant dans les pompes, conduites et échangeurs de chaleur. Le volume de sel hors-cœur devant être le plus faible possible, le circuit primaire est intégralement contenu dans la cuve du réacteur. Des séparateurs de bulles, nécessaires au retraitement du sel combustible (voir section 2.3), sont situés au niveau des collecteurs de sel et deux réflecteurs axiaux, conçus pour absorber la majeure partie du flux neutronique, sont installés en positions haute et basse de la cuve. Composés d'un alliage à base nickel d'une épaisseur de 80 cm, ils assurent la protection des structures externes contre l'irradiation.

Le réacteur étant régénérateur, une couverture fertile de 50 cm d'épaisseur contenant 7.7 m<sup>3</sup> d'un mélange <sup>7</sup>LiF–ThF<sub>4</sub>, est présente à l'intérieur de la cuve. Cette couverture complétée d'une couche de B<sub>4</sub>C de 10 cm, remplit également la fonction de réflecteur radial. Les échangeurs de chaleur qui entourent le cœur sont ainsi protégés tout en remplissant le rôle de première barrière de confinement.

Le sel combustible qui circule de manière ascendante dans le cœur est un mélange de fluorure de lithium et de fluorure de noyaux lourds dont la teneur est fixée à 22.5 mol %. Initialement composé de 20 mol % de <sup>232</sup>ThF<sub>4</sub> et de 2.5 mol % de <sup>233</sup>UF<sub>4</sub>, le sel est enrichi à 99.995 % en lithium 7 pour limiter la formation de tritium. Avec cette composition, l'inventaire initial en uranium 233 se monte à 5.1 t.

Cependant, cet isotope n'étant pas naturellement présent dans la nature, il est envisageable de démarrer le MSFR avec les transuraniens produits dans les réacteurs à eau légère actuels. La couverture fertile produisant environ 95 kg d'uranium 233 par an, il faut alors compter environ 55 ans avant de pouvoir démarrer un MSFR uniquement avec ce noyau fissile ; ceci justifiant la date limite de déploiement de ce type de réacteurs.

### 2.3 Unité de retraitement du MSFR

À l'instar du MSBR, une unité de retraitement du sel doit être associée au MSFR afin d'assurer son bon fonctionnement. Son rôle est de permettre le rechargement en combustible sans nécessiter l'arrêt du réacteur, tout en purifiant le sel pollué par les déchets générés en cœur. Ces derniers peuvent être des actinides mineurs tels l'américium et le curium, produits par captures neutroniques successives sur les éléments lourds, ou des produits de fission,

Dimension du cœur et de plenums	Diamètre : 2.26 m, Hauteur : 2.26 m
Puissance	3 GW <sub>th</sub> soit 1.5 GW <sub>e</sub>
Température de fonctionnement	entre 700 °C et 850 °C
Volume de sel	18 m <sup>3</sup>
Composition du sel initial	<sup>7</sup> LiF– <sup>232</sup> ThF <sub>4</sub> – <sup>233</sup> UF <sub>4</sub> (77.5–20–2.5 mol %)
Inventaire initial en <sup>233</sup> U	5060 kg
Épaisseur de la couverture fertile	50 cm
Volume de la couverture fertile	7.7 m <sup>3</sup>
Composition de la couverture fertile	<sup>7</sup> LiF– <sup>232</sup> ThF <sub>4</sub> (77.5–22.5 mol %)
Production d'uranium 233	95 kg/an

TABLE I.4: Principales caractéristiques du MSFR [Dol10]

plus légers, qui constituent les « cendres » de la réaction nucléaire. Le sel combustible peut également contenir des produits de corrosion causés par l'agressivité des fluorures fondus.

Alors que les actinides peuvent être incinérés en cœur, permettant la réduction de la radiotoxicité des déchets finaux ; les produits de fission, considérés comme des déchets ultimes, doivent être impérativement extraits du sel combustible. Cette étape est d'autant plus importante que l'accumulation de certains d'entre eux (principalement les lanthanides solubles dans le sel) peut causer l'empoisonnement neutronique du cœur. Bien que ce phénomène soit beaucoup plus lent dans un réacteur à neutrons rapides, la capacité surgénératrice du réacteur peut malgré tout être mise en péril. Les autres produits de fission, comme les gaz rares ou les alcalins et alcalino-terreux insolubles dans le sel, sont également problématiques puisqu'ils peuvent s'accumuler dans certaines zones sensibles du circuit primaire (échangeurs de chaleur, pompes, etc.).

L'unité de retraitement présentée sur la figure I.5 est directement inspirée des études menées à l'ORNL pour le MSBR. Elle est constituée de deux sous-parties : une unité de bullage et une unité pyrochimique.

Les produits de fission gazeux (Kr, Xe, etc.) et les alcalins et alcalino-terreux (Rb, Sr, Ba, etc.) insolubles dans le sel sont récupérés par un bullage d'hélium dont le débit avoisinerait 4.5 L s<sup>-1</sup>. L'aérosol collecté par les séparateurs de bulles est entreposé durant une heure à 400 °C dans un réservoir à l'intérieur duquel il est filtré sur une nappe de plomb liquide. Les gaz débarrassés des suspensions de métaux nobles sont ensuite réinjectés en cœur. Seule une pe-

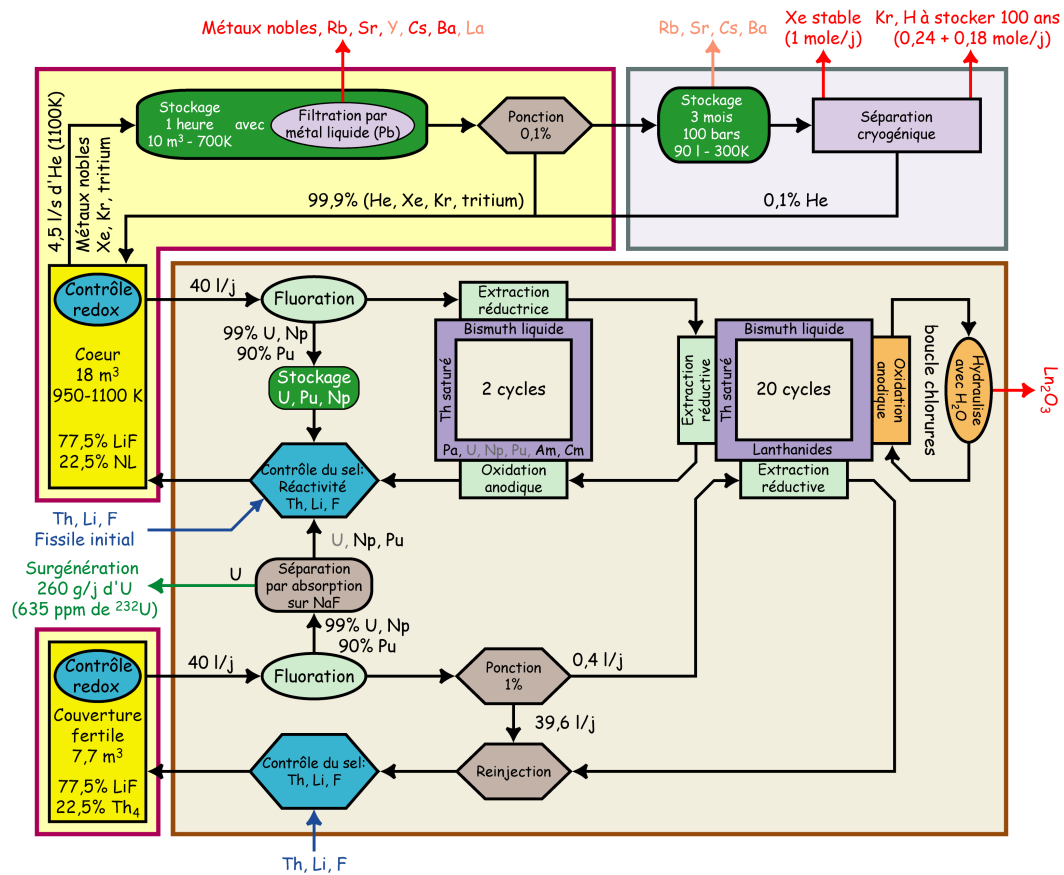


FIGURE I.5: Schéma de l'unité de retraitement associée au MSFR [Dol10]

tite fraction (0.1 %) est ponctionnée puis stockée dans un second réservoir durant trois mois pour permettre au krypton 85 et au xénon 133 de décroître.

La seconde partie de l'unité de retraitement permet d'isoler les produits de fission solubles et de contrôler la réactivité du sel combustible. Alors que l'extraction par bullage d'hélium est effectuée en continu, le retraitement des produits de fission solubles est réalisé hors-ligne. Dans les conditions nominales de fonctionnement du réacteur, environ 40 L de sel combustible sont prélevés quotidiennement pour être retraités pyrochimiquement. Ce procédé complexe comporte plusieurs étapes successives :

- Dans un premier temps, 99 % de l'uranium et du neptunium ainsi que 90 % du plutonium présents dans le sel sont récupérés par fluoration. Cette étape permet de limiter l'inventaire de noyaux fissiles dans l'unité pyrochimique ; ces éléments étant ensuite réinjectés dans le cœur pour y être incinérés.
- Les actinides restants (excepté le thorium) sont séparés des produits de fission en solution dans le sel au moyen d'une extraction liquide-liquide sur une nappe de bismuth saturée en thorium. Ils sont ensuite réintroduits dans le sel « propre » qui a été débarrassé des lanthanides avant de retourner en cœur dans l'optique d'y être également incinérés.
- La dernière opération consiste à retirer du sel les lanthanides considérés comme des déchets ultimes. Cette étape est également assurée par une boucle d'extraction liquide-liquide, toujours réalisée sur une nappe de bismuth saturée en thorium. Une fois les lanthanides en solution dans le métal liquide, l'alliage est mis en contact avec des chlorures fondus permettant la récupération des produits de fission dans ce nouveau milieu. Ces éléments sont ensuite oxydés avant d'être vitrifiés.

Le sel de la couverture fertile subit lui aussi un retraitement visant essentiellement à récupérer l'uranium produit. Le procédé est néanmoins grandement simplifié même si le volume de sel journalier ponctionné est équivalent à celui du sel primaire. Après une première étape de fluoration du sel, 1 % de ce sel est envoyé vers la boucle d'extraction des lanthanides ; le reste étant renvoyé dans la couverture fertile.

Le détail des procédés pyrochimiques mis en œuvre dans cette unité de retraitement, et plus largement, des procédés employés dans l'industrie nucléaire et nécessaires à la fermeture du cycle faisant partie du cahier des charges des réacteurs de génération IV, fait l'objet de la section suivante.

#### 3 ÉTAT DE L'ART DES PROCÉDÉS DE RETRAITEMENT DU COMBUSTIBLE

La fermeture du cycle nucléaire qui passe, entre autres, par le multi-recyclage du combustible usé présente un double avantage. Elle permet :

- d'une part, la valorisation des matières fissiles (actinides mineurs et plutonium) lors de leur incinération en cœur ;
- d'autre part, la réduction de la radiotoxicité des déchets ultimes destinés à être vitrifiés. Elle s'accompagne d'une diminution de la chaleur résiduelle dégagée par les colis de déchets radioactifs facilitant ainsi leur entreposage.

Pour parvenir à retraiter les combustibles usés, deux voies sont possibles : la voie humide, ou hydrométallurgique, qui met en œuvre des solvants organiques ou aqueux et la voie pyrochimique qui se caractérise par l'utilisation de milieux non aqueux (on parlera alors de voie sèche) comme les gaz, les sels fondus ou les métaux liquides à des températures bien plus élevées (entre 250 °C, fusion des nitrates, et 1200 °C, fusion des molybdates). Parmi ces solvants non aqueux, les sels fondus présentent des propriétés particulièrement intéressantes :

- La cohésion de ces liquides ioniques constitués d'anions et de cations est assurée principalement par des interactions électrostatiques. À l'état liquide, ces ions sont suffisamment mobiles pour assurer une conductivité électrique assez élevée rendant possible des opérations électrochimiques dans ces milieux.
- Ils présentent également une grande stabilité thermique, permettant de travailler à des températures élevées ; les cinétiques réactionnelles sont alors généralement rapides et, sous atmosphère oxydante (chlore, fluorure d'hydrogène, oxygène, etc.), des composés réfractaires jugés insolubles en milieu aqueux (carbures, nitrures, etc.) peuvent être dissous.
- Enfin, les sels fondus sont insensibles à la radiolyse. De plus, l'absence d'hydrogène, modérateur de neutrons, offre des contraintes de criticité plus favorables qu'en milieu aqueux. En conséquence, il est possible de travailler avec des charges fortement irradiantes et riches en matière fertile.

De fait, le recours à des procédés pyrochimiques dans le nucléaire permet d'envisager des opérations jugées très difficiles voire impossibles en milieu aqueux. Le combustible usagé riche en radionucléides et émetteur de rayonnements ionisants (particules  $\alpha$ ,  $\beta$ , neutrons, rayonnements X et  $\gamma$ ) pourrait, par exemple, être retraité sans nécessiter son refroidissement préalable en piscine durant plusieurs années. En outre, ces procédés seraient également plus compacts et généreraient potentiellement moins de déchets secondaires que les procédés hydrométallurgiques. À plus long terme, la pyrochimie pourrait



s'étendre au retraitement du combustible de quatre des six concepts de réacteurs de génération IV [GIF02] et notamment à la filière à sels fondus où son utilisation est évidente puisqu'elle évite un changement de milieu, réduisant ainsi le nombre de conversions chimiques.

Malgré ces avantages, aucune application industrielle des sels fondus dans le nucléaire civil n'a encore vu le jour. Il convient donc de décrire succinctement le procédé industriel existant permettant de retraiter, par voie humide, une partie du combustible usé des réacteurs à eau légère.

### 3.1 La voie hydrométallurgique

Actuellement, le seul procédé de retraitement des combustibles usés employé par l'industrie est le procédé PUREX<sup>12</sup>. Développé à partir des années 1947 par ANDERSON et ASPREY dans le cadre du projet Manhattan [And60], ce procédé hydrométallurgique repose sur une méthode d'extraction liquide-liquide de l'uranium et du plutonium par un composé organique : le phosphate de tributyle ou TBP. Ces travaux ont abouti à la mise en service de la première ligne d'extraction en 1945 à Savannah River, États-Unis. D'autres installations utilisant ce procédé se sont ensuite développées, d'abord en France (usine UP1, Marcoule, 1958), puis au Royaume-Uni (Windscale, 1964) ainsi qu'en Russie. Aujourd'hui, des usines de retraitement basées sur le procédé PUREX sont présentes sur les territoires français (La Hague), britannique (Sellafield), russe (Mayak) et japonais (Tokai) ; l'usine de West Valley située dans l'état de New York aux États-Unis ayant été arrêtée en 1972 suite à la décision de l'administration CARTER d'interdire le retraitement des combustibles usés pour lutter contre les risques de prolifération [Bou00].

Suite à la loi BATAILLE de 1991, le CEA s'est vu confier la gestion des recherches relatives à la séparation et à la transmutation (axe 1). Les études menées sur la séparation poussée, qui consiste à récupérer en plus de l'uranium et du plutonium certains produits de fission (l'iode, le technétium et le césium) ainsi que trois actinides mineurs (neptunium, américium et curium), ont permis la mise au point de nouveaux procédés hydrométallurgiques (DIAMEX<sup>13</sup>, SANEX<sup>14</sup>). Dans le but d'améliorer la résistance à la prolifération, un procédé de co-extraction de l'uranium et du plutonium baptisé COEX<sup>TM</sup> et développé conjointement par le CEA et AREVA NP a été breveté en 2007. Enfin, pour répondre aux préconisations du forum international génération IV concernant le recyclage intégral des actinides, des études sont actuellement en cours sur un nouveau procédé permettant la séparation groupée d'acti-

<sup>12</sup>Plutonium and Uranium Refining by EXtraction

<sup>13</sup>DIAMide EXtraction

<sup>14</sup>Selective ActiNides EXtraction

nides. Nommé GANEX, pour Grouped Actinide Extraction, ce procédé se substituerait aux procédés PUREX et COEX<sup>TM</sup>. Une première étape permettrait de séparer l'uranium alors que les actinides mineurs et le plutonium seraient récupérés lors d'une seconde phase aménagée à partir du procédé DIAMEX-SANEX.

### 3.2 La voie pyrochimique

Historiquement, les premières techniques pyrochimiques employées dans le nucléaire datent des années 1930 avec les travaux de DRIGGS et LILLIENDAHL relatifs à la production d'uranium métallique [Dri30]. Quelques années plus tard, KOLODNEY utilisa des chlorures fondus pour récupérer de l'uranium et du plutonium lors du projet Manhattan [Kol82].

Ce n'est qu'à partir des années 1960 que la pyrochimie fit son apparition dans le nucléaire civil ; les sels fondus étaient alors envisagés pour retraiter le combustible des réacteurs à neutrons rapides. Un premier procédé à haute température, mais n'impliquant pas de sel fondu, fut expérimenté à l'INL (Idaho National Laboratory) entre 1964 et 1969 pour recycler le combustible de l'EBR-II (Experimental Breeder Reactor) [NEA04]. Portant le nom de *melt refining*, ce procédé consistait à chauffer le combustible métallique (alliage à base de zirconium) dans un creuset en zircone jusqu'à une température de 1400 °C. Au contact du creuset, les alcalins, alcalino-terreux et terres rares formaient des oxydes tandis que les métaux nobles et l'uranium restaient sous forme métallique.

Dans le même temps, le Research Institute of Atomic Reactors (RIAR), ex-Union Soviétique, développa le procédé DDP (Dimitrovgrad Dry Process) pour la fabrication et le retraitement du combustible des réacteurs rapides BOR-60 et BN-350 de l'ex-URSS [NEA04]. D'abord expérimenté sur des combustibles à base d'oxyde d'uranium (UOX), ce procédé a ensuite été appliqué au MOX<sup>15</sup> dans les années 1990 et a permis de produire environ cinq tonnes de combustible depuis 1968. Il s'articule autour des étapes suivantes [Vav04] :

- dissolution du combustible irradié dans un bain chloré (NaCl–2CsCl) par bullage de chlore à 650 °C ;
- première électrolyse de l'oxyde d'uranium UO<sub>2</sub> ;
- précipitation de l'oxyde de plutonium PuO<sub>2</sub> ;
- seconde électrolyse permettant de récupérer le reste d'oxyde d'uranium.

Au cours des années 1970, les recherches portant sur les procédés pyrochimiques se sont essouffées avec l'essor des réacteurs à eau légère. Cependant,

---

<sup>15</sup>Mixed Oxides

avec la naissance du concept IFR (Integral Fast Reactor) en 1984 à l'Argonne National Laboratory (ANL), Illinois, un nouveau procédé basé sur l'électro-raffinage et l'extraction liquide-liquide en milieu chlorure vit le jour [Ack97]. À la différence du procédé mis au point à Dimitrovgrad, le combustible métallique (alliage uranium-plutonium-zirconium) devait subir les opérations suivantes :

- électro-dissolution (oxydation anodique) du combustible métallique dans LiCl–KCl à 500 °C ;
- électrodéposition de l'uranium métallique sur cathode en acier ;
- co-électrodéposition des transuraniens sur cathode liquide de cadmium ;
- extraction liquide-liquide sur nappe de cadmium ou bismuth permettant de séparer les actinides restants des lanthanides.

En dépit de l'arrêt du programme IFR en 1994, le développement de l'étape d'électro-raffinage était tel qu'il fut proposé de l'utiliser pour retraiter du combustible irradié de l'EBR-II. Les deux premières étapes du procédé ont alors été semi-industrialisées pour retraiter un peu moins de deux tonnes d'alliage uranium-zirconium entre 1996 et 1999 à la Fuel Cycle Facility (FCF) de l'INL [Ghe09].

À la suite de ces dernières études, et avec la perspective de fermeture du cycle des réacteurs de génération IV, la pyrochimie nucléaire a connu un regain d'intérêt dans de nombreux pays dont notamment le Japon et la Corée du Sud [NEA04].

Les études précédentes relatives à l'utilisation de procédés pyrochimiques dans le nucléaire ont conduit à privilégier les halogénures d'alcalins ou d'alcalino-terreux dans une gamme de températures allant de 500 °C à 1000 °C. Dans ces procédés qui mettent en jeu des réactions chimiques à hautes températures, quatre grands principes de séparation ont pu être identifiés (figure I.6) : la volatilisation, la précipitation, l'électrodéposition et l'extraction liquide-liquide.

Comme son nom l'indique, la volatilisation (figure I.6a) consiste à extraire les espèces les plus volatiles en chauffant le solvant. Généralement, ces composés sont rendus gazeux par l'ajout de gaz réactifs (chlore, fluor, hydrogène, chlorure ou fluorure d'hydrogène). En milieu fluorure, on peut, par exemple, récupérer l'uranium de valence IV présent sous la forme tétrafluorure d'uranium (UF<sub>4</sub>) par ajout de fluor gazeux. De l'hexafluorure d'uranium (UF<sub>6</sub>) est alors formé suivant la réaction



Ce dernier est très volatile puisqu'il se sublime à 56.5 °C. D'autres actinides et certains produits de fission peuvent également être récupérés par fluora-

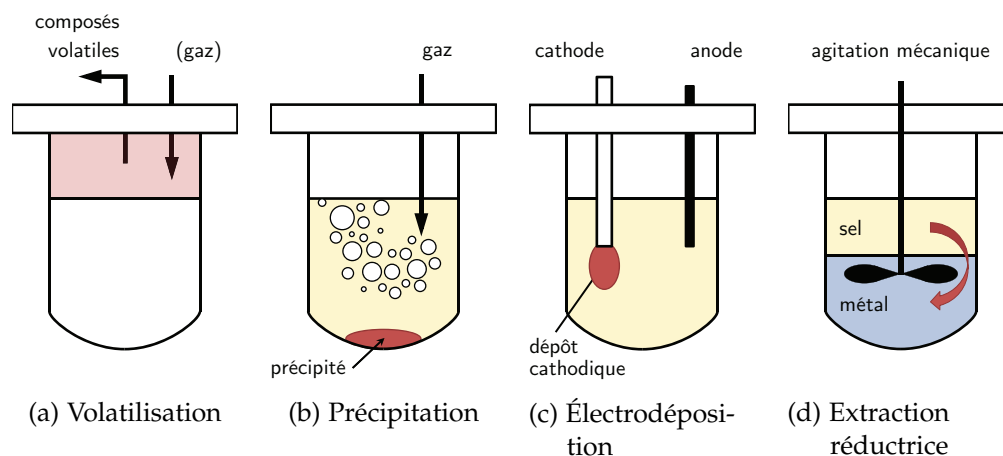


FIGURE I.6: Principaux procédés de séparation pyrochimiques

tion. Les points d'ébullition ou de sublimation de quelques penta- ou hexafluorures pouvant être isolés par ce procédé sont regroupés dans le tableau I.5.

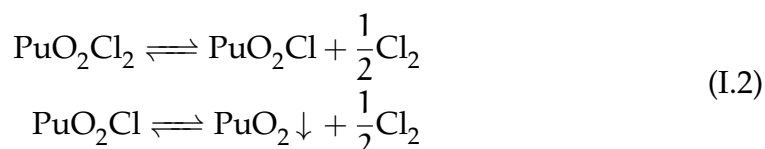
Fluorure	Point d'ébullition ou de sublimation [°C]
CrF <sub>5</sub>	117
SeF <sub>6</sub>	-46.6
NbF <sub>6</sub>	234
MoF <sub>6</sub>	34
TcF <sub>6</sub>	55.3
RuF <sub>6</sub>	19.5
TeF <sub>6</sub>	-39
UF <sub>6</sub>	56.5 (*)
NpF <sub>6</sub>	55.2
PuF <sub>6</sub>	52 (*)

(\*) sublimation

TABLE I.5: Points d'ébullition ou de sublimation de quelques composés fluorés de valence V ou VI

La précipitation fractionnée (figure I.6b) repose sur la différence de solubilité, dans un solvant donné, de deux composés d'un même élément à extraire. Il s'agit dans ce cas de favoriser la formation du composé très peu soluble en ajoutant un réactif, généralement gazeux, dans le sel fondu. Le composé formé va alors précipiter permettant son extraction.

Cette méthode a été employée pour récupérer l'oxyde de plutonium dans le procédé DPP [Vav04]. L'ajout de chlore gazeux dans le bain NaCl–2CsCl permet à l'oxychlorure de plutonium ( $\text{PuO}_2\text{Cl}_2$ ) de précipiter sous forme de granules suivant les réactions



LAMBERTIN a également étudié la séparation du cérium et du plutonium par précipitation sélective en ajoutant des ions oxydes en milieu  $\text{CaCl}_2$ –NaCl à 550 °C [Lam04]. Dans ce cas, la séparation n'est pas sélective puisque des précipités d'oxyde de plutonium(III) ( $\text{Pu}_2\text{O}_3$ ) et d'oxyde de cérium ( $\text{CeO}_2$ ) sont formés.

L'électroraffinage (figure I.6c) met en jeu des opérations électrochimiques pour la dissolution du combustible (oxydation anodique) et la récupération d'éléments par électrodéposition (réduction cathodique). La cathode utilisée peut être solide ou liquide, inerte ou réactive chimiquement ; l'intérêt du substrat cathodique réactif résidant dans la modification des potentiels de réduction suite à la formation d'alliage avec l'espèce électrodéposée. En fonction des couples redox des différentes espèces impliquées, la séparation sélective peut être contrôlée par la différence de potentiel appliquée.

Ce type d'opérations est notamment au cœur des procédés développés au RIAR et dans le cadre de l'IFR. Depuis une quinzaine d'années, les études portant sur l'utilisation de l'électrochimie dans le nucléaire se sont succédées.

En 1997, IZUKA a ainsi travaillé sur le système  $\text{UCl}_3$ – $\text{LaCl}_3$ – $\text{CeCl}_3$  dans  $\text{LiCl}$ – $\text{KCl}$  à 500 °C avec une cathode en acier [Iiz97]. SAKAMURA a également mené des investigations sur plusieurs mélanges de chlorures de lanthanides (Y, La, Ce, Nd et Gd) et d'actinides (U, Np, Pu et Am) dans l'eutectique  $\text{LiCl}$ – $\text{KCl}$  sur cathode inerte en tantale [Sak98]. Si l'extraction de l'uranium, du neptunium et du plutonium est plutôt sélective, l'américium, quant à lui, est extrait avec les lanthanides. KINOSHITA confirma l'impossibilité de séparer l'américium du néodyme sur une cathode inerte [Kin03].

Toujours en milieu chlorure, SERP utilisa du bismuth liquide comme cathode réactive pour séparer le plutonium du lanthane ; le bismuth permettant d'obtenir une séparation plus sélective que le cadmium [Ser05a]. Les études récentes en milieu chlorure montrent que l'aluminium peut également être choisi comme cathode réactive [Ser05b, Cas07].

En comparaison, peu d'études ont été conduites en milieu fluorure pour les raisons déjà évoquées. On peut néanmoins citer les travaux d'extraction des lanthanides réalisés au Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse dans

l'eutectique  $\text{LiF}-\text{CaF}_2$  sur cathode de cuivre [Tax09] ou sur cathode en tungstène [Gib09].

Enfin les différents travaux relatifs à l'extraction réductrice, ou extraction liquide-liquide, sont décrits dans la section suivante (figure I.6d).

### 3.3 L'extraction réductrice liquide-liquide

À la différence des extractions liquide-liquide par simple partage intervenant dans le procédé PUREX par exemple, l'extraction réductrice met en jeu une réaction d'oxydo-réduction à l'interface entre deux phases immiscibles ; il n'y a donc pas transfert d'un élément, mais de deux. Généralement, les systèmes employés sont constitués d'un métal liquide dans lequel les espèces sous forme réduite sont dissoutes et d'un second solvant en couverture où les composés sont en solution sous leur forme oxydée (oxydes, chlorures, fluorures, etc.).

En pyrochimie nucléaire, ce second solvant est un halogénure fondu et peut, soit contenir les solutés à extraire, soit être destiné à récupérer certains éléments. C'est notamment le cas dans la seconde boucle du schéma de retraitement du MSFR présentée à la figure I.5 où les lanthanides en solution dans le sel fluoré sont tout d'abord extraits dans une nappe de bismuth avant d'être désextraits dans un sel chloré.

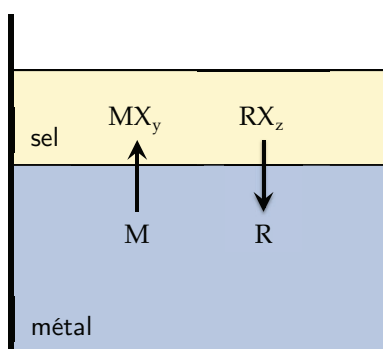
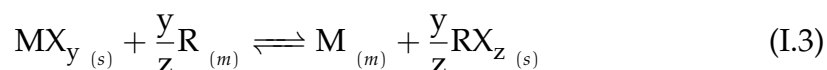


FIGURE I.7: Schéma de principe de l'extraction réductrice liquide-liquide

À titre d'exemple, considérons le cas où l'espèce à récupérer se trouve initialement en solution dans la phase saline sous sa forme oxydée  $\text{MX}_y$ , où X désigne le chlore ou le fluor. Au contact du métal liquide, contenant un agent réducteur que l'on notera R, ce composé est réduit et l'agent réducteur oxydé suivant la réaction



L'espèce réduite  $M$  se retrouve en solution dans l'alliage métallique et la forme oxydée de l'élément réducteur  $RX_z$  passe dans la phase saline. Cet échange peut être schématisé par la figure 1.7 et sa description thermodynamique fait l'objet de la section 1 du chapitre suivant.

Différentes études ont été menées sur ce type de procédés ; elles sont résumées dans la table 1.6. Beaucoup d'entre elles ont été réalisées en milieu chlorure et étaient vouées au recyclage du combustible métallique ou oxyde des réacteurs rapides ; les chlorures ayant des points de fusion plus bas et étant beaucoup moins corrosifs que les sels fluorés. Les fluorures fondus ont cependant été étudiés dans le cadre du MSBR, mais aussi parce qu'ils présentent l'avantage de pouvoir être directement incorporés dans des matrices vitreuses.

Les premiers travaux portant sur les potentialités offertes par l'extraction réductrice dans le nucléaire remontent aux années 1950 avec les travaux du Brookhaven National Laboratory (BNL), New-York, relatifs au retraitement du combustible bismuth-uranium du LMFR (Liquid Metal Fuel Reactor). L'objectif était de récupérer les lanthanides en solution dans le combustible métallique liquide au contact d'un sel chloré : l'eutectique ternaire  $MgCl_2-NaCl-KCl$  [Lan58]. Des essais d'extraction réductrice en halogénures fondus visant à séparer le plutonium des produits de fission ont également été réalisés au Los Alamos National Laboratory (LANL), Nouveau Mexique, dans le cadre du projet LAMPRE (Los Alamos Molten Plutonium Reactor Experiment) [Lea58].

Les premières recherches en milieu fluorure se sont développées avec le MSBR et portaient sur le sel combustible  $LiF-BeF_2-ThF_4$  [Fer70]. FERRIS a notamment travaillé sur le système  $LiF-BeF_2/Li-Bi$  et a étudié le transfert des lanthanides jusqu'au dysprosium et des actinides jusqu'au californium [Fer71]. Dans les années 1980, MORIYAMA a également mené des investigations sur le système  $LiF-BeF_2/Li-Bi$  ainsi que des études cinétiques [Mor84, Mor91]. Ce même auteur a aussi travaillé en milieu chlorure ( $LiCl-KCl$ ) avec d'autres solvants métalliques comme le zinc ou le cadmium [Mor97, Mor06].

À la même époque, de nouveaux systèmes ont fait l'objet de recherches suite au programme IFR. Des études visant à séparer les actinides des lanthanides ont été conduites en milieu chlorure ( $LiCl-KCl$ ) sur des nappes de cadmium et de bismuth à la fois à l'ANL et au CRIEPI, Japon (Center Research Institute of Electric Power Industry) [Koy92, Kur95]. Bien que le bismuth soit plus sélectif vis-à-vis de la séparation actinides-lanthanides, il fut abandonné au profit du cadmium qui permettait de récupérer les actinides une fois en solution par distillation.

À la fin des années 1990, des recherches portant sur l'extraction liquide-



liquide ont été entreprises en France. Durant sa thèse, LEMORT a étudié les possibilités offertes par l'extraction réductrice pour traiter les calcinats des produits de fission nécessitant la séparation des actinides résiduels des lanthanides [Lem97]. Pour faciliter la vitrification des déchets finaux, le système  $\text{LiF}-\text{CaF}_2/\text{Mg}-\text{Zn}$  aux alentours de  $800^\circ\text{C}$  a été retenu.

Cependant, les études thermodynamiques et expérimentales menées par RAULT dans le cadre d'une collaboration entre le CEA et l'INPG (Institut National Polytechnique de Grenoble) sur la séparation uranium/lanthane ont montré que l'aluminium était un agent réducteur bien plus prometteur que le magnésium [Rau02]. CONOCAR a poursuivi ces investigations en utilisant un mélange  $\text{LiF}-\text{AlF}_3$ . L'aluminium seul étant trop léger, il a été allié à du cuivre (22 mol %) et, en utilisant l'eutectique  $\text{LiF}-\text{AlF}_3$  (85-15 mol %), plus de 99 % du plutonium et de l'américium ont été récupérés alors que les lanthanides (cérium et samarium) sont préférentiellement restés dans le bain salin [Con05].

Sel	Métal	Réducteur	Organisme
$\text{LiF}-\text{BeF}_2-\text{ThF}_4$	Bi	Li	ORNL
$\text{MgCl}_2$	Zn	Mg	ANL
$\text{LiCl}-\text{KCl}$	Cd	U	ANL
		Li	ANL
		Li	CRIEPI
$\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{MgCl}_2$	Pu	Pu	LANL
$\text{LiF}-\text{CaF}_2$	Zn	Mg	INPG
$\text{LiF}-\text{AlF}_3$	Al	Al	CEA/INPG

TABLE I.6: Synthèse des études d'extraction liquide-liquide menées en halogénures fondus [Ghe09]

Cette option constitue aujourd'hui une des voies de référence avec l'électro-raffinage [Lac09] mais le passage à un procédé pré-industriel ou industriel nécessite encore beaucoup de développement. Les cinétiques d'extraction semblant être limitées non pas par la réaction chimique mais par la diffusion des espèces à l'interface, il convient de mettre au point un procédé permettant d'optimiser le mélange des deux solvants et donc les temps d'échanges résultants. En milieu aqueux ou organique, à basse température donc, le passage de l'échelle du laboratoire à une échelle pilote fonctionnant en continu ne soulève pas de grandes difficultés puisque de nombreux équipements dédiés à l'extraction liquide-liquide existent (colonnes gravitaires, colonnes agitées, mélangeurs-décanteurs ou extracteurs centrifuges).



En revanche, les solutions technologiques permettant de réaliser ce même saut pour les procédés pyrochimiques n'existent pas encore pour des applications nucléaires. Alors que les travaux portant sur le cœur de ces procédés abondent dans la littérature, très peu de données relatives à leur mise en œuvre à une échelle supérieure sont disponibles. Seul l'ANL a conçu un extracteur centrifuge dans le cadre du projet IFR qui a fonctionné une centaine d'heures à 500 °C [Cho96]. Très compact, il permettait de traiter 1 l min<sup>-1</sup> de sel. Toutefois, cet extracteur n'a fonctionné qu'en milieu chlorure et à des températures relativement basses. En outre, depuis l'abandon du projet, les matériels et savoir-faire ont disparu.

Le développement de procédés d'extraction liquide-liquide à l'échelle industrielle demeure pourtant envisageable mais ne sera réalisable qu'au terme d'efforts menés dans le domaine des matériaux faisant face à ces milieux très corrosifs, et qui constitue, à l'heure actuelle, un des verrous technologiques majeurs. Les seuls exemples de procédés mettant en œuvre l'extraction réductrice n'existent actuellement qu'en métallurgie et encore à des échelles bien plus grandes (plusieurs tonnes) que celles susceptibles de convenir pour le nucléaire. Néanmoins, il peut être intéressant de se tourner vers les métallurgistes qui disposent d'une forte expérience dans la mise en place de procédés d'extraction réductrice et qui ont également développé depuis une quarantaine d'années des solutions technologiques permettant l'élaboration de matériaux très réactifs (alliages de titanes par exemple) via des procédés électromagnétiques.

Dans ce travail, nous avons donc étudié la possibilité d'utiliser un four à induction électromagnétique pour accélérer la cinétique d'extraction de lanthanides contenus initialement dans un sel fluoré (le fluorure de lithium) vers une nappe métallique d'antimoine. L'intérêt de mettre en œuvre un procédé électromagnétique est double : il permet à la fois de chauffer et de fondre les deux solvants jusqu'à la température de travail tout en assurant également le brassage des deux phases.

Peu d'études ont été réalisées sur les cinétiques d'extraction. Cependant, les études antérieures décrites au chapitre suivant montrent que le transfert de masse au voisinage de l'interface est généralement le mécanisme limitant. Il est donc nécessaire d'assurer une agitation efficace des deux phases ainsi que de l'interface pour optimiser les cinétiques d'échanges. Pour ce faire, l'amplitude du champ magnétique a été modulée pour permettre d'exciter l'interface à une fréquence proche de l'une de ses fréquences propres.





## CHAPITRE II

---

### ASPECTS THÉORIQUES

---

L'objectif de ce chapitre est de présenter les bases théoriques nécessaires à la compréhension des différents phénomènes intervenant dans ces travaux.

Les aspects thermodynamiques inhérents à l'extraction réductrice liquide-liquide sont décrits dans le premier volet de ce chapitre après avoir rappelé quelques notions de thermodynamique.

La seconde section de ce chapitre décrit les aspects cinétiques relatifs aux opérations d'extraction réductrice. La cinétique de la réaction chimique ou le transfert de masse des espèces réactives à l'interface entre les deux fluides pouvant gouverner les échanges, différents modèles sont présentés. Le choix de celui qui a été retenu par la suite est justifié. Cette section présente également les études antérieures de cinétique réalisées dans le cadre des extractions réductrices étudiées pour le nucléaire mais également en métallurgie et plus particulièrement dans le cas où le métal est brassé électromagnétiquement.

Enfin, la description de la magnétohydrodynamique nécessaire à la compréhension du four à induction utilisé dans cette étude fait l'objet de la dernière partie de ce chapitre.

#### 1 THERMODYNAMIQUE DES PROCÉDÉS D'EXTRACTION RÉDUCTRICE

##### 1.1 *Rappels de thermodynamique*

En premier lieu, il convient de rappeler quelques notions de thermodynamique indispensables à l'étude des équilibres chimiques.

On définit une solution comme un mélange homogène de plusieurs constituants formant une seule phase ; le constituant majoritaire est appelé solvant, les autres constituants, solutés. La composition du mélange peut être caractérisée par la fraction molaire de chacun des constituants. Si l'on considère un

mélange de  $j$  constituants, la fraction molaire  $x_i$  du composé  $i$  est donnée par

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j} \quad (\text{II.1})$$

où  $n_i$  désigne la quantité de matière de  $i$  exprimée en mole.

Le comportement d'un constituant  $i$  en solution est décrit par son activité que l'on peut interpréter comme étant la concentration « effective » ou « utile » du constituant en solution. Elle est définie à partir de son enthalpie libre molaire partielle ou potentiel chimique  $\mu_i$  qui traduit la variation d'enthalpie libre  $G$  du système en fonction de sa composition.

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (\text{II.2})$$

où  $\mu_i^\circ$  est le potentiel chimique du constituant  $i$  pris dans son état de référence qu'il convient de préciser. Dans la suite, l'état de référence choisi est le liquide pur à la pression standard  $p^\circ = 1 \text{ bar}$  et à une température donnée. L'activité d'un constituant dépend donc du choix de l'état de référence et est égale à l'unité si ce dernier se trouve dans son état de référence.

L'activité chimique d'un constituant est fonction de la température et de la pression mais également de la composition du mélange ; on introduit donc généralement un coefficient d'activité  $\gamma_i$  qui permet d'exprimer l'activité de  $i$  en fonction de sa concentration.

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (\text{II.3})$$

À partir de cette notion d'activité, deux types de solutions peuvent être définies : les solutions dites idéales et les solutions réelles. Pour une solution idéale, le coefficient d'activité vaut 1 ; l'activité du constituant peut alors être confondue avec sa fraction molaire. Cette situation traduit le fait que les interactions moyennes entre les différents constituants du mélange sont d'intensités comparables à celles régnant entre les constituants de même nature pris isolément. Dans ce cas, les constituants suivent la loi de RAOULT.

$$a_i = x_i \quad (\text{II.4})$$

Cependant, la plupart des solutions s'écartent de l'idéalité. On distingue deux types de comportements représentés sur la figure II.1 :

- Lorsque les interactions entre les deux constituants du mélange sont plus fortes que lorsqu'ils sont isolés, on observe une déviation négative par rapport à la loi de RAOULT ( $\gamma_i < 1$ ) qui traduit une stabilité accrue de la solution par rapport à la solution idéale (tendance à l'association).

- Par contre, si les interactions entre les constituants sont plus faibles, on observe une déviation positive par rapport à la loi de RAOULT ( $\gamma_i > 1$ ) : le mélange est alors moins stable.

Quelque soit la déviation observée, lorsque la solution réelle est très concentrée, le comportement du constituant majoritaire – c'est le cas du solvant – tend asymptotiquement vers celui d'une solution idéale ( $\gamma_i \rightarrow 1$  lorsque  $x_i \rightarrow 1$ ). En revanche, si un constituant est très dilué, on peut considérer que son activité varie linéairement avec sa fraction massique ou encore que son coefficient d'activité est indépendant de la composition ( $\gamma_i \rightarrow \gamma_i^\infty$  lorsque  $x_i \rightarrow 0$ ). On appelle alors  $\gamma_i^\infty$  coefficient d'activité à dilution infinie. Ce comportement s'explique par le peu d'interactions régnant entre l'espèce très diluée et les autres constituants du mélange du fait même de sa faible présence. Dans ce cas, on dit que le soluté est en solution infiniment diluée et qu'il suit la loi de HENRY.

$$a_i = \gamma_i^\infty x_i \quad (\text{II.5})$$

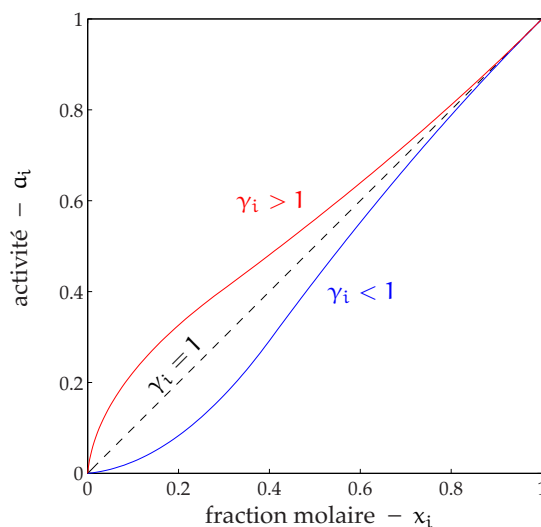
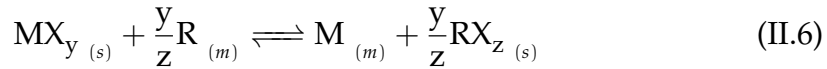


FIGURE II.1: Activité du soluté  $i$  dans un mélange binaire en fonction de la composition

Comme nous le verrons par la suite, les solutions utilisées en pyrochimie ne sont pas idéales. Il convient donc de prendre en compte les interactions solutés-solvants. Il existe de nombreux travaux rapportant des mesures de coefficients d'activité dans les métaux liquides [Leb93, Fin05, Lam05, Cor08]; beaucoup moins dans les sels fondus.

### 1.2 Outil thermodynamique lié à l'étude des équilibres

Pour caractériser l'extraction ou la séparation de différents composés, divers descripteurs peuvent être définis à partir de considérations thermodynamiques. Pour cela, reprenons l'exemple décrit à la section 3.3 du chapitre I à savoir le transfert d'un constituant  $MX_y$  de la phase saline vers la phase métallique par l'intermédiaire d'un réducteur R. L'équation bilan de la réaction d'oxydo-réduction permettant cet échange est rappelée ci-dessous.



Spontanément, le système évolue tant que sa variation d'enthalpie libre au cours de la réaction reste négative. L'état d'équilibre est atteint lorsque celle-ci devient nulle. Cette variation peut être exprimée à partir du potentiel chimique défini à l'équation II.2.

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i} = \Delta_r G^\circ + RT \ln K^\circ = 0 \quad (II.7)$$

où  $\nu_i$  est le coefficient stœchiométrique algébrique de l'espèce  $i$  dont le signe est négatif si  $i$  est un réactif et positif s'il s'agit d'un produit.

Cette expression fait apparaître le lien entre l'enthalpie libre standard de réaction  $\Delta_r G^\circ$  et la constante d'équilibre de la réaction  $K^\circ$  qui est définie à partir des activités des constituants. D'après la loi de HESS, l'enthalpie libre standard de réaction peut également être déduite des enthalpies libres standards de formation des différentes espèces intervenant dans le bilan de la réaction.

Les enthalpies libres standards de formation des corps simples pris dans leur état de référence étant nulles, la variation d'enthalpie libre standard qui accompagne la transformation décrite par l'équation II.6 se résume à

$$\Delta_r G^\circ = \frac{y}{z} \Delta_f G_{RX_z}^\circ - \Delta_f G_{MX_y}^\circ \quad (II.8)$$

Avec la définition de l'activité chimique donnée précédemment, il est possible d'exprimer la constante d'équilibre  $K_M^\circ$  à partir des coefficients d'activité et des fractions molaires des différentes espèces mises en jeu lors de la réaction d'oxydo-réduction.

$$K_M^\circ = \frac{\gamma_M \gamma_{RX_z}^{y/z} x_M x_{RX_z}^{y/z}}{\gamma_{MX_y} \gamma_R^{y/z} x_{MX_y} x_R^{y/z}} \quad (II.9)$$

Bien qu'aucun des solvants n'intervienne dans le bilan global de la réaction, ils peuvent néanmoins contribuer à déplacer l'équilibre chimique dans un

sens ou dans l'autre ; les coefficients d'activité et les solubilités des espèces réactives étant fortement dépendants de leur présence.

Pour caractériser l'équilibre thermodynamique lors d'une opération d'extraction liquide-liquide, le premier descripteur qui s'impose naturellement est le coefficient de partage. Comme son nom l'indique, il décrit la répartition d'une espèce entre deux phases. Étant donné que l'élément à extraire est en solution dans la phase saline, on peut définir le coefficient de partage de l'élément  $i$  comme étant le rapport des concentrations de  $i$  dans le métal et dans le sel à l'équilibre. Pour les espèces  $M$  et  $R$ , les coefficients de partage ont pour expression

$$D_M = \frac{x_M}{x_{MX_y}} \text{ et } D_R = \frac{x_R}{x_{RX_z}} \quad (\text{II.10})$$

D'après l'équation II.9, ces deux coefficients de partage sont liés à la constante de réaction par la relation

$$\log D_M = \frac{y}{z} \log D_R + \log K_M^\circ - \log \frac{\gamma_M \gamma_{RX_z}^{y/z}}{\gamma_{MX_y} \gamma_R^{y/z}} \quad (\text{II.11})$$

Par ailleurs, si l'on suppose que les constantes d'activité sont indépendantes de la concentration, la courbe d'équation  $\log D_M = f(\log D_R)$  est une droite de pente  $y/z$  (figure II.2).

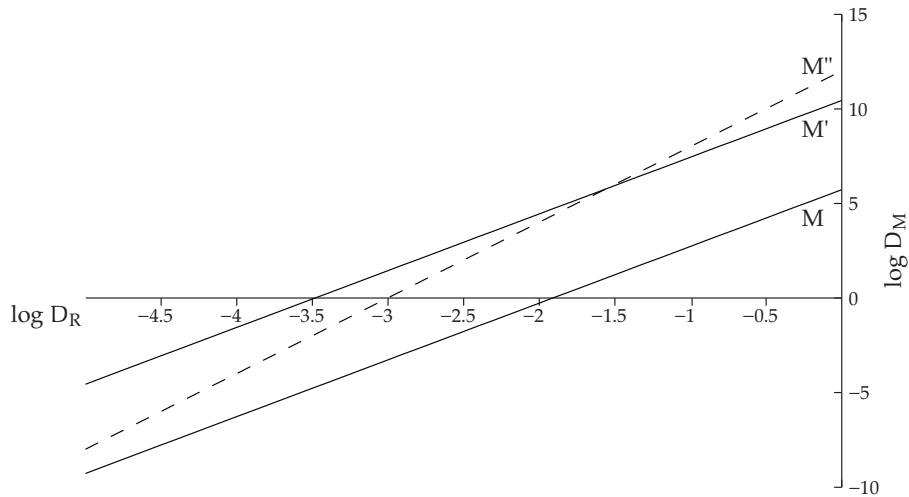


FIGURE II.2: Représentation de la distribution de différents éléments lors de leur extraction par un agent réducteur  $R$  ; les éléments  $M$  et  $M'$  ont la même valence  $y$  – l'élément  $M''$  a une valence supérieure.

Le rendement de l'extraction ou facteur d'extraction  $F_M$  peut également être utilisé pour décrire les échanges intervenant dans ce type d'opérations. Il



est défini comme le rapport entre la quantité de l'élément extrait  $n_M^{eq}$  dans le solvant métallique et celle initialement en solution dans la phase saline  $n_{MX_y}^0$ .

$$F_M = \frac{n_M^{eq}}{n_{MX_y}^0} \quad (II.12)$$

En exprimant ces quantités de matière à partir des fractions molaires à l'équilibre, on montre que le facteur de séparation peut s'exprimer suivant la relation

$$F_M = \frac{n_m/n_s D_M}{n_m/n_s D_M + 1} \quad (II.13)$$

où  $n_m$  et  $n_s$  désignent respectivement le nombre de moles des phases métallique et saline.

Cette expression souligne le fait que l'équilibre chimique peut être déplacé en jouant sur la dilution ou la concentration des espèces réactives c'est-à-dire sur les volumes de solvant. De ce fait, l'extraction d'un élément sera d'autant plus efficace que le facteur  $n_m/n_s D_M$  sera grand devant l'unité.

Enfin, dans le cas où plusieurs solutés sont présents, il convient de définir le facteur de séparation  $S_{M/M'}$  du couple d'éléments M et M'.

$$S_{M/M'} = \frac{D_M}{D_{M'}} \quad (II.14)$$

Graphiquement, la valeur du facteur de séparation correspond à la distance séparant les droites de l'élément M et M' sur la figure II.2. En notant  $K_{M'}^\circ$  la constante de la réaction d'oxydo-réduction impliquant l'élément M', il apparaît que le facteur de séparation ne fait intervenir que les coefficients d'activité des espèces à extraire si les deux éléments M et M' ont la même valence.

$$\log S_{M/M'} = \log K_M^\circ - \log K_{M'}^\circ - \log \frac{\gamma_M \gamma_{M'X_y}}{\gamma_{MX_y} \gamma_{M'}} \quad (II.15)$$

De plus, si l'on considère que les deux solutions sont idéales, le facteur de séparation s'exprime directement en fonction des enthalpies libres de formation des composés  $MX_y$  et  $M'X_y$ .

$$\log S_{M/M'} = \frac{1}{2.303RT} \left( \Delta_f G_{MX_y}^\circ - \Delta_f G_{M'X_y}^\circ \right) \quad (II.16)$$

Dans ce cas, plus l'écart entre les enthalpies libres standards de formation est grand, plus les éléments seront faciles à séparer. Le diagramme d'ELLINGHAM présenté sur la figure II.3 permet de visualiser les enthalpies

libres standards de formation de quelques chlorures (figure II.3a) et fluorures (figure II.3b) d'actinides et de lanthanides de valence III ramenées à une mole d'halogène. Dans chacun des diagrammes, on distingue deux zones : la plupart des halogénures d'actinides sont regroupés et constituent une première zone alors que les halogénures de lanthanides sont situés un peu plus bas dans le diagramme. Ces écarts autorisent, *a priori*, la séparation entre les actinides et les lanthanides en milieu chloré ou fluoré. Cette séparation semble toutefois favorisée par l'utilisation de composés fluorés puisque les écarts entre les actinides et les lanthanides du diagramme II.3b sont légèrement supérieurs à ceux qui peuvent être observés dans le cas des chlorures.

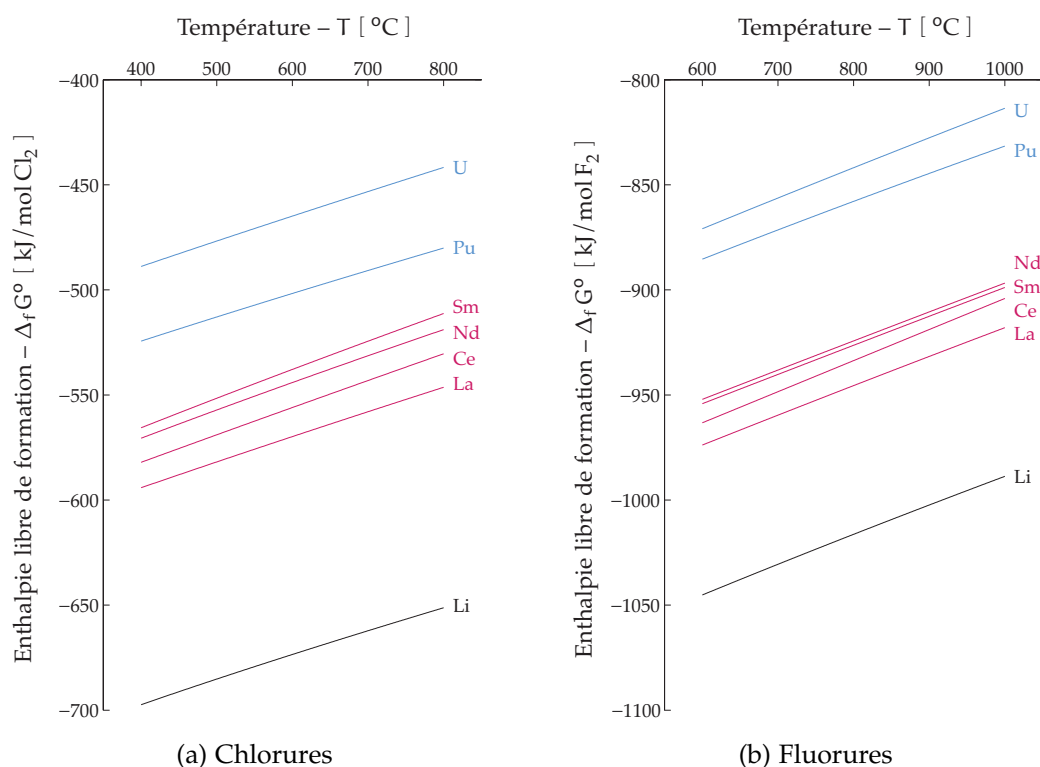


FIGURE II.3: Diagrammes d'ELLINGHAM de quelques chlorures et fluorures d'actinides et de lanthanides établis à partir des données thermodynamiques accessibles dans la littérature [Bar77, Cha85, Kna91]

De la même façon, une extraction simple sera thermodynamiquement possible si l'enthalpie libre standard de réaction définie par l'équation II.8 est strictement négative. Ainsi, un élément dont l'enthalpie libre standard de formation ramenée à une mole d'halogène est inférieure à celle d'autres composés permettra leur réduction. Sur les diagrammes de la figure II.3, on constate par exemple que le lithium est un bon candidat.

### 1.3 Solutions réelles : influence des coefficients d'activité sur l'extraction

S'il est facile de déduire si l'extraction ou la séparation de plusieurs éléments est possible à partir des enthalpies libres standards de formation des constituants, il est en revanche bien plus difficile d'appréhender l'impact des coefficients d'activité lié à la non-idéalité des solutions. LEMORT a ainsi montré lors de sa thèse que les distributions expérimentales obtenues avec le système  $\text{LiF}-\text{CaF}_2/\text{Mg}-\text{Zn}$  s'écartent très clairement de celles obtenues par le calcul en considérant les solutions idéales [Lem97]. Avant lui, FERRIS avait dressé le même constat [Fer70].

Les travaux de MORIYAMA dans le système  $\text{LiF}-\text{BeF}_2/\text{Li}-\text{Bi}$  ont démontré que le partage de certains éléments dépend notamment de la composition du solvant salin [Mor83] : plus le sel fondu est riche en fluorure de lithium, plus l'extraction de l'élément est rendue difficile (figure II.4).

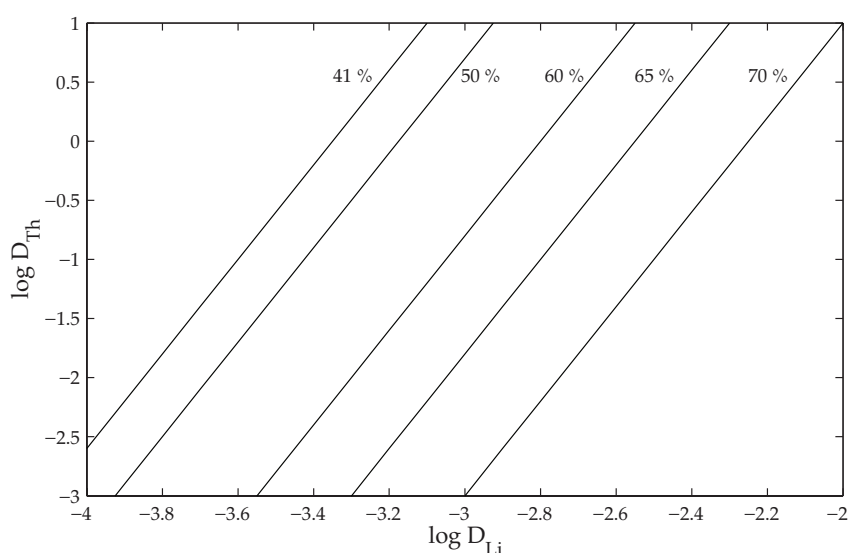
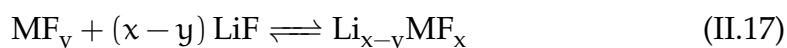
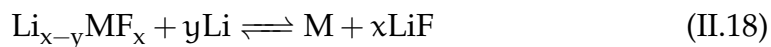


FIGURE II.4: Influence de la composition du solvant salin sur le coefficient de partage du thorium dans le système  $\text{LiF}-\text{BeF}_2/\text{Li}-\text{Bi}$  – la composition du sel en  $\text{LiF}$  varie de 41 mol % à 70 mol % [Mor83]

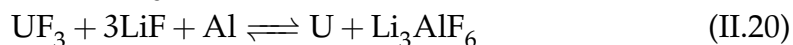
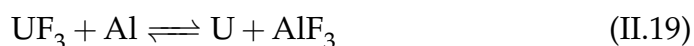
Cette observation, également faite par FERRIS, traduit une variation des coefficients d'activité à dilution infinie des éléments dissous dans le sel lorsque la composition du solvant varie. Dans certains cas (extraction du thorium par exemple), la variation du coefficient d'activité est si importante que MORIYAMA suggère que des ions complexes se forment d'après l'équation suivante



Le bilan global de la réaction d'extraction s'écrit alors



La formation de ces complexes permet d'expliquer la faisabilité de l'extraction d'éléments par l'aluminium dans les systèmes étudiés par RAULT et CONOCAR [Rau02, Con05]. Si les solutions étaient idéales, l'aluminium ne pourrait pas réduire les actinides et les lanthanides puisque le fluorure d'aluminium (III) est situé au-dessus des fluorures d'actinides et de lanthanides dans le diagramme d'ELLINGHAM (figure II.3b). Toutefois, la formation de cryolithe de lithium  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  permet de stabiliser  $\text{AlF}_3$  dans le bain salin. Par exemple, RAULT donne les enthalpies libres standards de la réaction de réduction du trifluorure d'uranium par l'aluminium à 1000 K.



Sans prendre en compte la formation de cryolithe, l'enthalpie libre standard de la réaction II.19 est égale à  $+36.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  : la réaction ne se fait donc pas dans le sens direct. Par contre, si  $\text{AlF}_3$  est stabilisé par la formation de cryolithe (équation II.20), la réaction est possible puisque son enthalpie libre standard de réaction est  $-4.37 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

En fluorures fondus, il est cependant très difficile de prendre en compte les coefficients d'activité des composés en solution dans le sel par manque de données expérimentales. En revanche, la littérature est un peu plus abondante en milieu chlorure. On peut néanmoins supposer qu'à valence identique, les coefficients d'activité des lanthanides et des actinides sont du même ordre de grandeur dans un solvant identique. En effet, les rayons ioniques de ces éléments étant très proches, il est raisonnable de penser que les interactions de ces éléments avec le solvant sont de même intensité. Cette hypothèse est vérifiée par les mesures effectuées en chlorures fondus regroupés dans la table II.1. On constate que les coefficients d'activité des trichlorures de lanthanides et d'actinides sont très proches. Seul, le coefficient d'activité de  $\text{ThCl}_4$  dont la valence est plus élevée s'écarte des autres valeurs.

Composé	$\text{LaCl}_3$	$\text{CeCl}_3$	$\text{PrCl}_3$	$\text{GdCl}_3$	$\text{ThCl}_4$	$\text{UCl}_3$	$\text{NpCl}_3$	$\text{PuCl}_3$
$\log \gamma$	-2.23	-2.30	-2.26	-2.34	-3.17	-2.34	-2.30	-2.39

TABLE II.1: Coefficients d'activité de quelques chlorures de lanthanides et d'actinides dans  $\text{LiCl-KCl}$  à 500 °C [Ghe09]

LEMORT a également pu vérifier cette conjecture en mesurant le partage de l'uranium et du lanthane dans le système  $\text{LiF-CaF}_2/\text{Mg-Zn}$  [Lem97]. En

utilisant les valeurs des coefficients d'activité à dilution infinie dans le zinc fournies par la littérature, il a déduit le ratio des coefficients d'activité du fluorure d'uranium (III) et du fluorure de lanthane (III).

$$\log \frac{\gamma_{\text{LaF}_3}^{\infty}}{\gamma_{\text{UF}_3}^{\infty}} = -0.6 \quad (\text{II.21})$$

En première approximation, on peut donc considérer que  $\log \gamma_{\text{M}'\text{X}_y} / \gamma_{\text{MX}_y} \approx 0$  pour des éléments M et M' de même valence. Les calculs du facteur de séparation donné par l'équation II.15 peuvent être réalisés en ne prenant en compte que les coefficients d'activité des éléments extraits dans le métal et pour lesquels de nombreuses données ont été compilées par LEBEDEV [Leb93].

À titre d'exemple, nous pouvons reprendre les résultats des expériences menées par FERRIS dans les années 1970 dans  $\text{LiF}-\text{BeF}_2-\text{ThF}_4$  (76-16-12 mol %) à 600 °C. Lors des essais réalisés, entre 200 et 300 g de bismuth sont utilisés pour 125 g de sel [Fer70]. L'agent réducteur choisi étant le lithium, l'extraction d'un élément M de la phase saline vers la phase métallique est décrite par l'équation



Dans ce cas, la relation II.11 liant les coefficients de partage de l'élément à extraire M et du réducteur Li se résume à

$$\log D_{\text{M}} = y \log D_{\text{Li}} + \log K'_{\text{M}} \quad (\text{II.23})$$

où  $K'_{\text{M}}$  est la constante d'équilibre apparente de la réaction d'extraction de M; elle est définie par

$$K'_{\text{M}} = K_{\text{M}}^{\circ} \frac{\gamma_{\text{MF}_y} \gamma_{\text{Li}}^y}{\gamma_{\text{M}} \gamma_{\text{LiF}}^y} \quad (\text{II.24})$$

FERRIS a pris soin de travailler avec des concentrations en soluté faibles dans le métal et dans le sel ( $x_{\text{M}} < 0.002$  et  $x_{\text{MF}_y} < 0.002$ ) de sorte que les coefficients d'activité des différents composés puissent être considérés comme constants. En faisant varier les concentrations initiales des phases, il a pu déterminer les constantes d'équilibre apparentes  $K'$  associées à l'extraction de différents éléments à partir de la droite d'équation  $\log D_{\text{M}} = f(\log D_{\text{Li}})$ . Pour les éléments présents sous un seul degré d'oxydation dans le sel, les pentes obtenues sont en accord avec la valence de ces éléments [Fer70].

Si on considère que les solutions sont idéales, il est possible de calculer les constantes d'équilibre à partir des données thermodynamiques provenant de la littérature (table II.2a) et de les confronter aux résultats expérimentaux. Les constantes mesurées et calculées associées à l'extraction du lanthane (III), du

Composé	$\Delta_f G^\circ$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	Composé	$\gamma$
LaF <sub>3</sub>	-1693.50 + 0.2539 T	La	0.78 - 10957/T
NdF <sub>3</sub>	-1666.20 + 0.2441 T	Nd	1.90 - 11074/T
ThF <sub>4</sub>	-2053.20 + 0.2719 T	Th	1.33 - 7430/T
PuF <sub>3</sub>	-1522.90 + 0.2176 T	Pu	1.76 - 8587/T
LiF	- 594.62 + 0.0777 T	Li	0.33 - 3854/T

(a) Enthalpies libres standards de formation [Bar77, Cha85, Kna91]

(b) Coefficients d'activité dans le bismuth liquide [Leb93]

TABLE II.2: Données thermodynamiques utilisées pour le calcul des constantes d'équilibre apparentes – la température T est en Kelvin

néodyme (III), du thorium (IV) et du plutonium (III) sont compilées dans la table II.3. Les résultats de FERRIS mettent en évidence des écarts importants entre les constantes d'équilibre apparentes mesurées et les constantes d'équilibre calculées, témoignant des écarts à l'idéalité des solutions. Les valeurs expérimentales sont notamment inférieures aux prévisions thermodynamiques (excepté pour le lanthane). Cette observation est plus particulièrement vraie pour les actinides.

En tenant compte des interactions dans la phase métallique, c'est-à-dire en faisant intervenir les coefficients d'activité du lithium et des espèces extraites dans le calcul de la constante d'équilibre apparente, son expression devient

$$K'_M = K_M^\circ \frac{\gamma_{Li}^y}{\gamma_M} \quad (II.25)$$

La table II.3 regroupe les constantes d'équilibre apparentes obtenues en intégrant les interactions soluté-solvant dans le bismuth (table II.2b). Bien que des écarts avec les données de FERRIS subsistent, les constantes d'équilibre apparentes sont beaucoup plus proches des valeurs expérimentales. Les coefficients de partage calculés sont alors en accord avec ceux mesurés à l'ORNL (figure II.5).

À partir de ces considérations thermodynamiques, nous allons pouvoir choisir l'élément réducteur utilisé pour réaliser nos expériences d'extraction de lanthanides et estimer les facteurs de récupération envisageables. Faute de données relatives aux coefficients d'activité des fluorures de lanthanides dans notre solvant salin, ces calculs ne prendront en compte que les interactions des éléments à extraire avec le solvant métallique.

Ces travaux visant également à étudier les cinétiques d'extraction, la section suivante présente les modèles permettant de décrire les vitesses de transfert selon que le mécanisme limitant soit la chimie ou le transport des espèces réactives à l'interface entre les deux fluides.

Élément transféré	$\log K'$ expérimental	$\log K^\circ$ calculé	$\log K'$ calculé
LaF <sub>3</sub>	6.63	6.49	6.00
NdF <sub>3</sub>	6.80	7.61	6.14
ThF <sub>4</sub>	9.08	17.43	8.27
PuF <sub>3</sub>	9.98	14.80	10.63

TABLE II.3: Comparaison des constantes d'équilibre apparentes mesurées par FERRIS dans le système LiF–BeF<sub>2</sub>–ThF<sub>4</sub> (76-16-12 mol %)/Li–Bi à 600 °C et calculées en prenant, ou non, en compte les coefficients d'activité des solutés dans le bismuth liquide [Fer70]

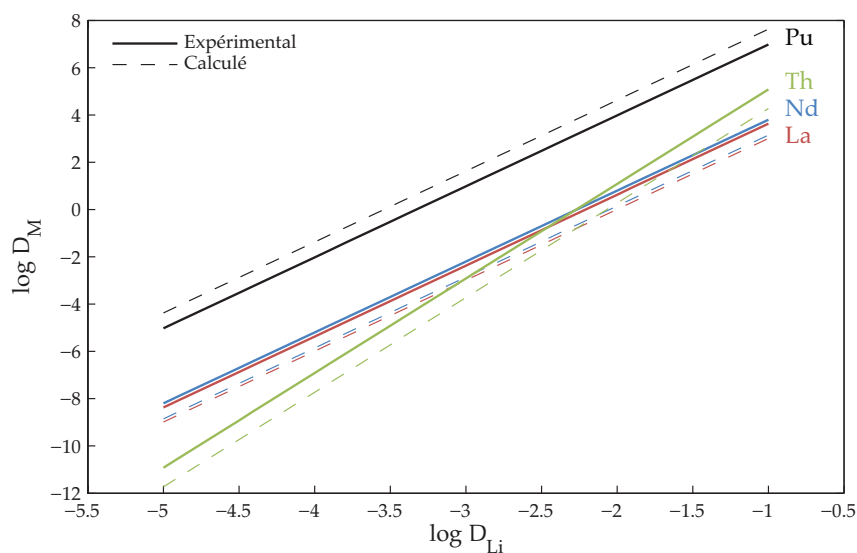


FIGURE II.5: Comparaison des coefficients de partage mesurés par FERRIS et calculés en ne prenant en compte que les coefficients d'activité dans le bismuth [Fer70]

## 2 CINÉTIQUE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

L'étude d'une opération d'extraction réductrice passe nécessairement par la description thermodynamique du cœur du procédé. Elle permet de déterminer les solvants à utiliser, leur proportion ainsi que le nombre d'extractions nécessaires pour atteindre un rendement donné. Cependant, la thermodynamique ne renseigne que sur l'état vers lequel le système tend mais pas sur sa vitesse d'évolution. L'étude cinétique est donc indispensable avant de conclure quant à la faisabilité d'un tel procédé.

L'extraction étant rendue possible par une réaction hétérogène à l'interface entre les deux fluides ; sa cinétique peut donc être contrôlée par :

- la vitesse de la réaction chimique elle-même ; on parlera alors de cinétique chimique (figure II.6c).
- le transport convecto-diffusif des espèces réactives de part et d'autre de l'interface ; dans ce cas, on parlera de cinétique physique ou transfert de masse (figures II.6a et II.6b).

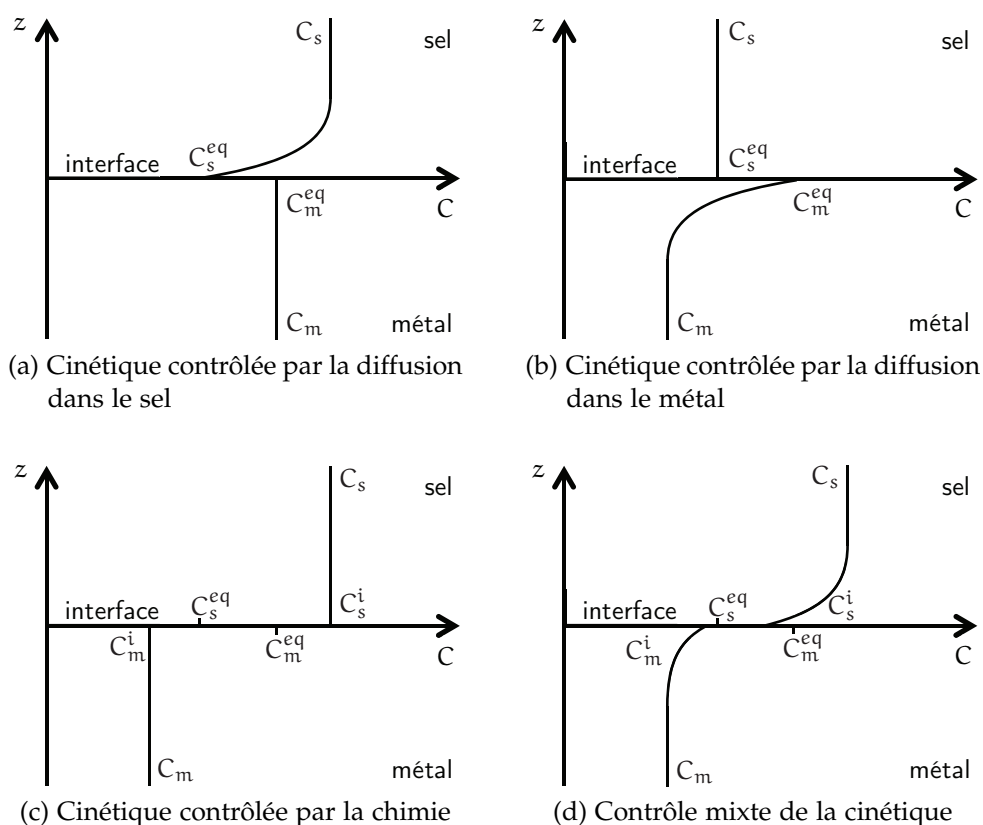


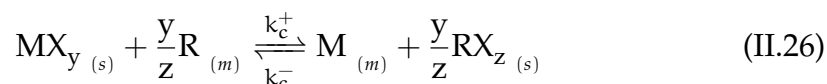
FIGURE II.6: Profils de concentration au voisinage de l'interface sel-métal suivant le ou les phénomène(s) contrôlant la cinétique



## 2.1 Cinétique chimique

La cinétique chimique permet d'étudier la vitesse de formation des produits et de consommation des réactifs en fonction de différents paramètres (température, quantité de réactifs ou de produits, présence d'un catalyseur, etc.).

Pour la réaction chimique décrite par l'équation bilan



on peut définir la vitesse molaire de réaction  $r$  (exprimée en  $\text{mol s}^{-1}$ ) comme la dérivée temporelle de l'avancement de la réaction  $\xi$

$$r = \frac{d\xi}{dt} \quad (\text{II.27})$$

où  $d\xi$  est défini par

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \quad (\text{II.28})$$

Dans le cadre d'une réaction hétérogène, il est pratique de se ramener à des vitesses de réaction surfaciques que l'on notera  $r_S = r/s$ , où  $S$  est la section de l'interface à laquelle se déroule la réaction. Si elle est réversible, cette vitesse de réaction est égale à

$$r_S = r_S^+ - r_S^- \quad (\text{II.29})$$

où  $r_S^+$  et  $r_S^-$  sont respectivement les vitesses surfaciques de la réaction se déroulant dans le sens direct et dans le sens indirect.

Généralement, les lois de vitesse peuvent être exprimées comme le produit de puissance des concentrations des réactifs. Pour la réaction se déroulant dans le sens direct, on peut écrire

$$r_S^+ = k_c^+ C_{\text{MX}_y}^\alpha C_R^\beta \quad (\text{II.30})$$

Ici,  $k_c^+$  est la constante de vitesse de la réaction directe,  $C_{\text{MX}_y}$  et  $C_R$  les concentrations respectives de  $\text{MX}_y$  et  $R$  exprimées en  $\text{mol m}^{-3}$ , et  $\alpha$  et  $\beta$  les ordres partiels de la réaction. Lorsque la réaction suit la loi de VAN'T HOFF, les ordres partiels de la réaction sont égaux aux coefficients stœchiométriques.

En considérant que les réactions chimiques intervenant lors des extractions réductrices suivent cette loi, les vitesses surfaciques  $r_S^+$  et  $r_S^-$  s'écrivent

$$r_S^+ = k_c^+ C_{\text{MX}_y} C_R^{y/z} \quad (\text{II.31})$$

$$r_S^- = k_c^- C_M C_{\text{RX}_z}^{y/z} \quad (\text{II.32})$$

En outre, si les espèces R et  $RX_z$  sont en excès, on peut considérer que leur concentration varie peu au cours de la réaction. On définit alors les constantes de vitesse apparentes  $k_c^{+'}$  et  $k_c^{-'}$  exprimées en  $\text{m s}^{-1}$

$$k_c^{+'} = k_c^+ C_{RX_z}^{y/z} \text{ et } k_c^{-'} = k_c^- C_R^{y/z} \quad (\text{II.33})$$

Ainsi, la variation temporelle de la concentration  $MX_y$  est régie par la loi suivante

$$\frac{dC_{MX_y}}{dt} = -\frac{S}{V_s} r_s = -\frac{S}{V_s} (k_c^{+'} C_{MX_y} - k_c^{-'} C_M) \quad (\text{II.34})$$

où  $V_s$  désigne le volume de la phase saline.

En notant  $C_{MX_y}^0$  la concentration initiale de l'élément à extraire et en considérant que la phase métallique ne contient pas d'élément M au début de l'extraction, le bilan de masse donne

$$C_{MX_y}^0 V_s = C_{MX_y} V_s + C_M V_m = C_{MX_y}^{eq} V_s + C_M^{eq} V_m \quad (\text{II.35})$$

$V_m$  est le volume de métal et,  $C_{MX_y}^{eq}$  et  $C_M^{eq}$  les concentrations respectives de  $MX_y$  et M à l'équilibre qui peuvent être exprimées à partir des constantes de vitesse apparentes ; la vitesse de réaction étant nulle à l'équilibre.

$$\frac{k_c^{+'}}{k_c^{-'}} = \frac{C_M^{eq}}{C_{MX_y}^{eq}} \quad (\text{II.36})$$

À partir des équations précédentes, l'équation II.34 devient

$$\frac{dC_{MX_y}}{dt} = -\frac{k_c^{+'} S}{V_s} \frac{C_{MX_y}^0 (C_{MX_y} - C_{MX_y}^{eq})}{C_{MX_y}^0 - C_{MX_y}^{eq}} \quad (\text{II.37})$$

L'intégration de cette équation conduit à l'expression de l'évolution de la concentration de  $MX_y$  dans le sel suivante

$$\ln \frac{C_{MX_y} - C_{MX_y}^{eq}}{C_{MX_y}^0 - C_{MX_y}^{eq}} = -\frac{t}{t_c} \quad (\text{II.38})$$

où  $t_c$  est la constante de temps caractéristique de la réaction chimique définie par

$$t_c = \frac{V_s}{k_c^{+'} S} \frac{C_{MX_y}^0 - C_{MX_y}^{eq}}{C_{MX_y}^0} \quad (\text{II.39})$$

Lorsque l'étape limitante est la cinétique chimique, la mesure des concentrations des solutés permet donc de déterminer les valeurs des constantes de vitesse.

Cependant, il est généralement admis que c'est le transport d'espèces réactives à l'interface qui contrôle la cinétique des échanges dans ce type d'opération. La section suivante décrit les différents modèles qui peuvent être utilisés pour décrire ces transferts.

## 2.2 Transport de masse aux interfaces liquide-liquide

Les transferts de masse aux interfaces ont été particulièrement étudiés aux interfaces liquide-gaz. La plupart des modèles énoncés ci-dessous ont été développés pour décrire ces transferts ; ils peuvent néanmoins être transposés sans difficulté aux interfaces liquide-liquide. Dans chacun de ces modèles, la cinétique chimique n'est pas l'étape cinétiquement limitante et n'intervient pas ; les concentrations des espèces réactives à l'interface sont donc stationnaires et données par l'équilibre thermodynamique.

### 2.2.1 Théorie du film

LEWIS et WHITMAN ont été les premiers à proposer un modèle de transfert de masse aux interfaces en 1924 [Lew24]. Celui-ci suppose que la résistance aux transferts est uniquement localisée dans deux films minces stationnaires situés de part et d'autre de l'interface. Au sein de ces deux films, le transport est uniquement contrôlé par la diffusion moléculaire alors qu'à l'extérieur, les phases sont considérées comme étant suffisamment agitées pour être chimiquement homogènes.

La diffusion des espèces étant le mécanisme limitant au voisinage de l'interface, les flux de masse peuvent être exprimés à partir de la loi de FICK. Dans la suite du développement, nous reprenons le cas du transfert de l'élément M de la phase saline vers la phase métallique. Nous noterons  $j_{M,s}$  et  $j_{M,m}$  les densités de flux de masse respectives dans la phase saline et dans la phase métallique,  $D_{M,s}$  et  $D_{M,m}$  les diffusivités des espèces en solution dans chacune des phases,  $\delta_{c,s}$  et  $\delta_{c,m}$  les épaisseurs des deux couches de diffusion et enfin  $C_{MX_y}$ ,  $C_{MX_y}^i$ ,  $C_M$  et  $C_M^i$  les concentrations respectives de soluté dans le sel et dans le métal (en  $\text{mol m}^{-3}$ ) au cœur des bains et à l'interface entre les deux fluides (figure II.7).

$$j_{M,s}(t) = -D_{M,s} \frac{\partial C_{MX_y}}{\partial z} \approx -\frac{D_{M,s}}{\delta_{c,s}} \left( C_{MX_y}(t) - C_{MX_y}^i(t) \right) \quad (\text{II.40})$$

$$j_{M,m}(t) = -D_{M,m} \frac{\partial C_M}{\partial z} \approx -\frac{D_{M,m}}{\delta_{c,m}} \left( C_M^i(t) - C_M(t) \right) \quad (\text{II.41})$$

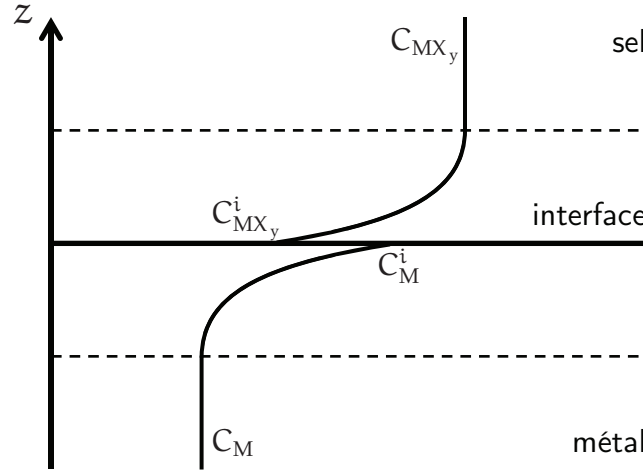


FIGURE II.7: Modèle du film de LEWIS et WHITMAN

Cette écriture fait apparaître une constante de transfert de masse dans chacune des phases définies comme le rapport de la diffusivité sur l'épaisseur de la couche de diffusion.

$$k_s = \frac{D_{M,s}}{\delta_{c,s}} \text{ et } k_m = \frac{D_{M,m}}{\delta_{c,m}} \quad (\text{II.42})$$

La réaction chimique n'étant pas l'étape cinétiquement limitante, les concentrations à l'interface sont égales à chaque instant aux concentrations données par l'équilibre thermodynamique. Ainsi, les concentrations de part et d'autre de l'interface peuvent être exprimées à partir du coefficient de partage de l'espèce transférée. Pour éviter toute confusion avec le coefficient de partage défini plus haut à partir des fractions molaires, nous noterons  $P$  ce coefficient défini comme le rapport

$$P = \frac{C_M^i}{C_{MX_y}^i} \quad (\text{II.43})$$

Dés que le régime est établi, l'égalité des densités de flux de masse dans chacune des phases ( $j_{M,s} = j_{M,m} = j_M$ ) permet d'exprimer une des deux concentrations interfaciales en fonction des concentrations au cœur des bains

$$C_{MX_y}^i(t) = \frac{k_s}{k_s + k_m P} C_{MX_y}(t) + \frac{k_m}{k_s + k_m P} C_M(t) \quad (\text{II.44})$$

En introduisant le coefficient de transfert global  $k$ , la densité de flux de masse à l'interface s'écrit finalement

$$j_M = k \left( \frac{1}{P} C_M - C_{MX_y} \right) \quad (\text{II.45})$$

avec

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_s} + \frac{1}{k_m P} \quad (\text{II.46})$$

Suivant les valeurs de  $k_s$ ,  $k_m$  et  $P$ , on peut distinguer trois régimes de transfert :

- Lorsque  $k_s \ll k_m P$ ,  $k \approx k_s$  : le transfert de masse est contrôlé par la diffusion dans la couche saline.
- Lorsque  $k_s \gg k_m P$ ,  $k \approx k_m P$  : le transfert de masse est contrôlé par la diffusion dans la couche métallique.
- Lorsque  $k_s \approx k_m P$  : le transfert de masse est contrôlé par la diffusion dans les deux couches.

La détermination expérimentale des coefficients de transfert de masse dans chacune des phases peut être réalisée en mesurant les concentrations des espèces au cœur du bain à différents instants puisque la loi d'évolution de la concentration de  $M$  ou de  $MX_y$  est donnée par

$$\frac{\partial C_M}{\partial t} = k_m \frac{S}{V_m} (C_M^i - C_M) \quad (\text{II.47})$$

$$\frac{\partial C_{MX_y}}{\partial t} = k_s \frac{S}{V_s} (C_{MX_y}^i - C_{MX_y}) \quad (\text{II.48})$$

où  $S$ ,  $V_m$  et  $V_s$  désignent respectivement la surface de l'aire interfaciale et les volumes de métal liquide et de sel fondu.

En définissant les temps caractéristiques de transfert de masse dans chacune des phases  $t_m$  et  $t_s$  par

$$t_m = \frac{V_m}{k_m S} \text{ et } t_s = \frac{V_s}{k_s S} \quad (\text{II.49})$$

l'intégration des équations II.47 et II.48 aboutit aux lois d'évolution de  $M$  et  $MX_y$  suivantes

$$\ln \left( 1 - \frac{C_M}{C_M^{\text{eq}}} \right) = -\frac{t}{t_m} \quad (\text{II.50})$$

$$\ln \left( \frac{C_{MX_y} - C_{MX_y}^{\text{eq}}}{C_{MX_y}^0 - C_{MX_y}^{\text{eq}}} \right) = -\frac{t}{t_s} \quad (\text{II.51})$$

où  $C_M^{\text{eq}}$  et  $C_{MX_y}^{\text{eq}}$  sont les concentrations à l'interface supposées à l'équilibre à chaque instant et  $C_{MX_y}^0$  la concentration initiale de  $MX_y$  dans le bain salin ; la concentration initiale de  $M$  dans la phase métallique étant considérée comme nulle dans ce cas.

Ainsi, les temps caractéristiques, et donc les constantes de transfert de masse, peuvent être déterminés en suivant l'évolution temporelle des concentrations des solutés dans chacun des bains.

### 2.2.2 Modèle de pénétration

En 1935, HIGBIE proposa un modèle basé sur l'idée que des éléments issus du cœur du fluide viennent périodiquement séjourner au voisinage de l'interface [Hig35]. Au contraire du modèle de la double couche de LEWIS et WHITMAN, ces éléments ne stagnent pas au voisinage de l'interface mais vont seulement y séjourner pendant un temps fini  $\theta_c$  durant lequel le soluté diffuse à travers l'interface. Au-delà de ce temps de contact, les éléments de l'interface repartent vers le cœur du bain qui lui est supposé parfaitement agité (figure II.8).

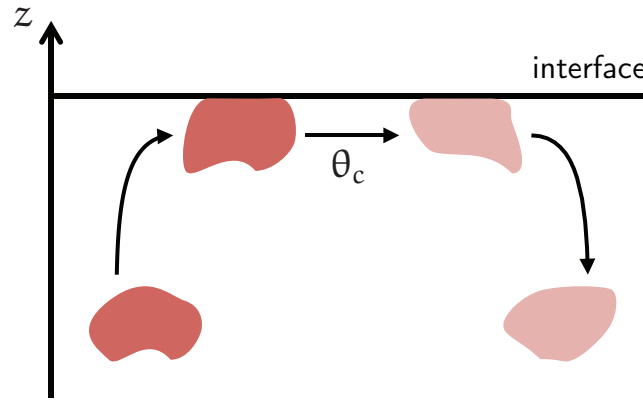


FIGURE II.8: Modèle de pénétration de HIGBIE

Le transfert du soluté étant régi par l'équation de la diffusion, son intégration permet d'obtenir la densité de flux de masse instantanée. L'expression de la densité de flux de masse moyenne sur un temps  $\theta_c$  permet d'obtenir l'expression du coefficient de transfert.

$$k = 2\sqrt{\frac{D}{\pi\theta_c}} \quad (\text{II.52})$$

### 2.2.3 *Modèle de renouvellement de l'interface*

La théorie d'HIGBIE a été amendée en 1951 par DANCKWERTS [Dan51]. Comme dans le modèle de pénétration, l'interface est supposée être constituée d'éléments de fluide venant du cœur du bain parfaitement agité. Seulement, DANCKWERTS estime que ces éléments ne sont pas exposés à l'interface durant un temps constant, mais que la probabilité de remplacement d'un élément est indépendante du temps durant lequel il y a séjourné et est égale à  $s \, dt$  entre  $t$  et  $t + dt$ . Le temps de séjour d'un élément à l'interface suit alors une loi exponentielle dont la densité de probabilité s'écrit

$$f(t) = s e^{-st} \quad (\text{II.53})$$

Son temps moyen de séjour est  $1/s$  conduisant à un coefficient de transfert de masse donné par

$$k = \sqrt{Ds} \quad (\text{II.54})$$

### 2.2.4 *Corrélation de DAVIES*

Les transferts de masse dépendent essentiellement des conditions hydrodynamiques :

- On considère notamment que le cœur du bain est toujours parfaitement agité si bien que les résistances au transfert ne sont localisées qu'au voisinage de l'interface. Cette hypothèse est validée lorsque le nombre de Stanton massique  $St$  est inférieur à l'unité.

$$St = \frac{k}{U} \quad (\text{II.55})$$

- Le renouvellement chimique de l'interface est principalement assuré par les plus grandes structures turbulentes mais également par l'agitation locale de l'interface.
- La surface même de l'échange est fortement liée aux écoulements.

Cependant, aucun des modèles évoqués précédemment ne permet d'exprimer explicitement le coefficient de transfert de masse en fonction des vitesses caractéristiques de l'écoulement. Par exemple, si les modèles de HIGBIE et de DANCKWERTS décrivent le renouvellement chimique de l'interface par les plus grandes structures turbulentes, ils ne donnent en revanche aucune indication permettant d'estimer le temps de séjour  $\theta_c$  ou  $s$  des éléments de fluide à l'interface. Il en est de même pour le modèle de LEWIS qui ne prend pas en compte l'influence de l'écoulement sur les épaisseurs des couches de diffusion chimique.

DAVIES proposa d'exprimer cette épaisseur à partir des caractéristiques de l'écoulement [Dav72]. Cette corrélation prend en compte la vitesse du fluide

au voisinage de l'interface et met en évidence l'échelle capillaire comme longueur caractéristique vis-à-vis des transferts puisque c'est la tension de surface qui limite les déformations de l'interface.

Dans le cas où l'une des deux phases est agitée et l'autre non, le coefficient de transfert de masse est donné par la relation :

$$k = 0.32D^{1/2}U^{3/2}\rho^{1/2}\gamma^{-1/2} \quad (\text{II.56})$$

où  $U$  représente la vitesse caractéristique du fluide au voisinage de l'interface dans la phase agitée,  $\rho$  la densité de la phase agitée et  $\gamma$  la tension interfaciale.

Si les deux phases sont agitées, la corrélation de transfert de masse devient

$$k = 0.32D^{1/2}\lambda^{-1/2}(U_1 + U_2)^{1/2} \quad (\text{II.57})$$

où  $\lambda$  désigne la distance à l'interface à partir de laquelle on note une diminution de la turbulence et  $U_1$  et  $U_2$  les vitesses turbulentes dans chacune des phases.

Contrairement au modèle de LEWIS, le coefficient de transfert de masse donné par les modèles de DAVIES, DANCKWERTS et HIGBIE varie comme  $D^{1/2}$  ce qui est vérifié expérimentalement. Il est cependant possible de généraliser la théorie de LEWIS en ne considérant plus des films stagnants mais que deux couches limites hydrodynamiques de chaque côté de l'interface. Le transfert de masse est alors contrôlé par la diffusion dans ces sous-couches puisque, pour un nombre de Schmidt supérieur à l'unité, la sous-couche de diffusion chimique d'épaisseur  $\delta_c$  est contenue dans la sous-couche visqueuse dont l'épaisseur  $\delta_v$  dépend de l'écoulement.

$$\frac{\delta_v}{\delta_c} = Sc^{1/2} \quad (\text{II.58})$$

où  $Sc = \nu/D$  est le nombre de Schmidt défini comme le rapport de la viscosité cinématique  $\nu$  sur le coefficient de diffusion  $D$  du soluté.

Ainsi, le modèle du film de LEWIS généralisé, ou modèle de la double couche, conduit à un coefficient de transfert de masse  $k$  proportionnel à  $D^{1/2}$  en accord avec les observations expérimentales puisque  $\delta_c \propto D^{1/2}$ .

Ce modèle est couramment utilisé dans l'étude des transferts de masse aux interfaces liquide-liquide. Dans nos expériences, on supposera que le cœur de chaque phase est suffisamment agité pour utiliser ce modèle et déduire, à partir de l'évolution temporelle des concentrations dans chaque phase, les valeurs des coefficients de transfert de masse.



### 2.3 Études antérieures de transfert de masse aux interfaces liquide-liquide

Dans le cadre des extractions liquide-liquide intéressant le nucléaire, très peu de travaux portant sur la cinétique des transferts ont été conduits jusqu'à présent. Cependant, dans le domaine de la métallurgie où l'extraction liquide-liquide est utilisée lors des étapes d'affinage des poches d'acier, de nombreuses études ont mis en évidence que la cinétique chimique est rarement l'étape limitante [Hab69]. Ces études soulignent également l'importance de l'agitation de l'interface pour favoriser les transferts de masse aux interfaces métal-laitier.

VASSE a ainsi étudié les cinétiques de désulfuration d'une poche d'acier de 5 t installée à l'IRSID (Institut de Recherche SIDérurgique) [Vas82]. Il a utilisé d'une part, un brassage pneumatique par injection d'argon dans le métal capable d'engendrer beaucoup de turbulence à l'interface métal-laitier et d'autre part, un brassage inductif généré par un champ magnétique alternatif de 25 ou 50 Hz qui permet d'agiter plus efficacement le cœur du bain mais engendre peu de turbulence à l'interface. Les coefficients de transfert de masse ont été déterminés par le modèle de la double couche. Si l'induction offre l'avantage supplémentaire de pouvoir chauffer le bain en plus de le brasser tout en améliorant les transferts de masse, le bullage conduit à des coefficients de transfert de masse supérieurs. Sur un bain d'acier de taille similaire, CARLSON a également constaté que le brassage pneumatique demeure plus efficace que le brassage électromagnétique [Car84].

BURTY s'est penché sur ce problème en ajoutant au brassage électromagnétique, un bullage d'argon [Bur00]. Il a ainsi combiné les capacités de chauffage et de mélange du cœur du bain offertes par l'induction électromagnétique tout en maintenant une forte agitation de l'interface grâce au brassage pneumatique. Les résultats des expériences sont très concluants : les coefficients de transfert de masse obtenus en ajoutant le bullage d'argon au brassage inductif sont deux fois supérieurs à ceux mesurés sans brassage pneumatique.

Si le brassage pneumatique demeure moins énergivore que l'induction électromagnétique tout en étant plus efficace, il présente toutefois les inconvénients liés à la gestion des buses d'injection. Suite aux travaux de thèse de GALPIN portant sur la déformation des interfaces à l'aide d'un champ magnétique basse fréquence [Gal88], DEBRAY a étudié l'impact de cette agitation causée par le champ magnétique sur les transferts de masse aux interfaces [Deb94]. Pour cela, il a mis en place une maquette en mercure recouvert d'un électrolyte lui permettant d'extraire un polluant simulé par de l'indium en solution dans un métal liquide. Ces travaux ont mis en évidence que le coefficient de transfert de masse  $k$  varie comme  $(\omega h)^{3/2}$  où  $\omega h$  est la vitesse maximale de l'interface (figure II.9).

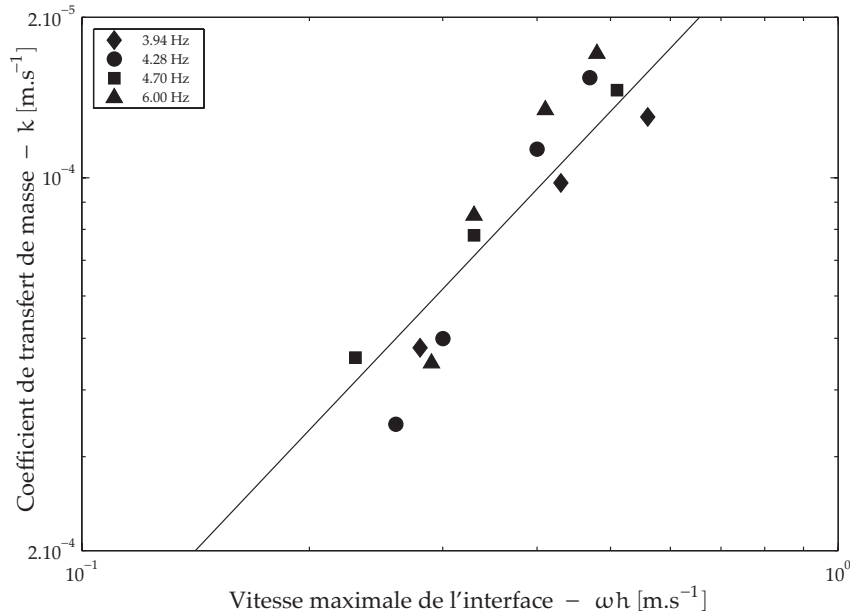


FIGURE II.9: Évolution du coefficient de transfert de masse  $k$  en fonction de la vitesse maximale de l'interface mercure-électrolyte  $\omega h$  [Deb94]

Cette étude a été poursuivie par CARITEAU et SAADI [Car01, Saa06] qui ont observé d'autres régimes de transfert dépendants de l'intensité et de la fréquence du champ magnétique (figure II.10) :

- Lorsque  $B \leq 0.06$  T,  $k \propto B^{1/2}$ . L'interface mercure-électrolyte est très peu déformée quelque soit la fréquence utilisée (figure II.11a). Dans ce cas, on peut considérer que le renouvellement de l'interface est lié à la vitesse des vortex qui varie comme l'intensité du champ magnétique. Le temps de séjour d'un élément de fluide au voisinage de l'interface est donc proportionnel à  $B$  ce qui permet d'expliquer que le coefficient de transfert de masse suit une loi en  $B^{1/2}$ .
- Lorsque  $B > 0.06$  T et  $f \leq 50$  Hz,  $k \propto B^{3/2}$  (figure II.11b). On retrouve la loi de DAVIES donnée par l'équation II.56 puisque le mercure est suffisamment agité. La vitesse caractéristique de l'écoulement  $U$  est proportionnelle à l'intensité du champ magnétique  $B$  ; le coefficient de transfert de masse suit donc une loi en  $B^{3/2}$ .
- Lorsque  $B > 0.06$  T et  $f \leq 50$  Hz,  $k \propto B^2$ . Le champ magnétique excite l'interface électrolyte-mercure (figure II.11c) ; le coefficient de transfert de masse évolue comme  $B^2$ . Ceci est en accord avec les observations faites par DEBRAY qui a remarqué que  $k$  varie comme  $I^2$  où  $I$  désigne l'intensité du courant circulant dans la bobine. On constate néanmoins que le modèle de DAVIES s'applique si on considère que la vitesse caractéristique est la vitesse de l'interface  $\omega h$  puisque  $k \propto (\omega h)^{3/2}$ .

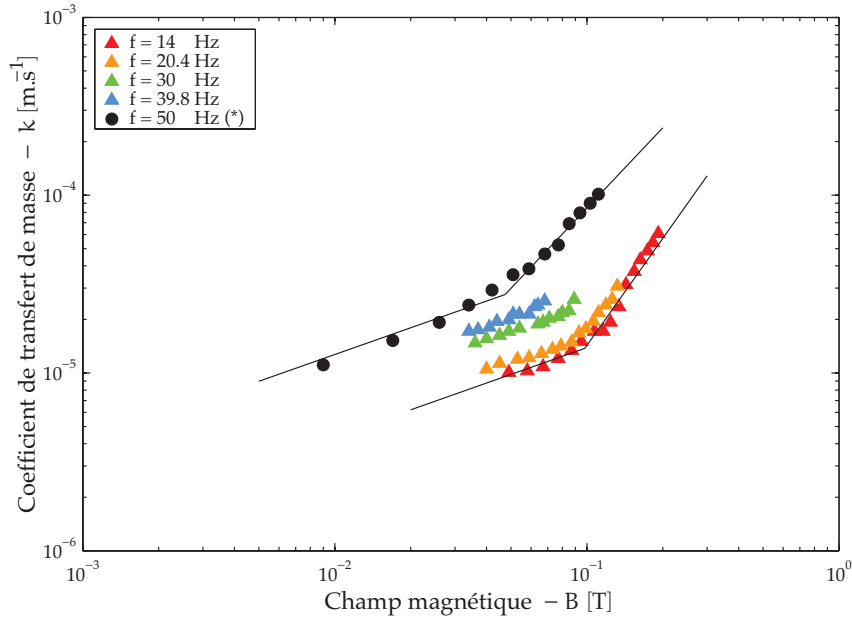


FIGURE II.10: Évolution du coefficient de transfert de masse  $k$  en fonction de la fréquence et de l'intensité du champ magnétique – (\*) Mesures réalisées par SAADI [Car01, Saa06]

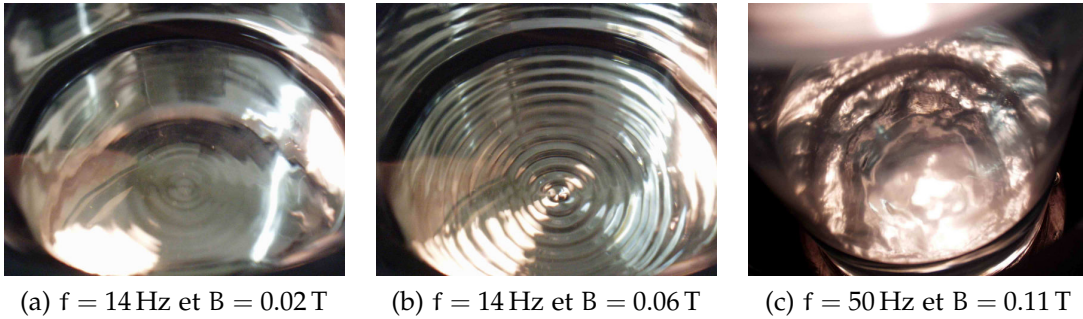


FIGURE II.11: Formes dynamiques de l'interface mercure-électrolytique associées aux trois régimes de transfert [Saa06]

PERRIER et SAADI ont également mis en œuvre des techniques inductives permettant d'assurer à la fois l'agitation de l'interface ainsi que le chauffage et le brassage des bains pour étudier les cinétiques d'extraction du zirconium ou du cérium d'un sel fluoré vers un alliage métallique [Per02, Saa06].

Les autres études cinétiques relatives à l'extraction réductrice dans le cadre de recherches liées au nucléaire ont été réalisées par MORIYAMA et LEMORT et conduisent à des résultats contradictoires même si les cinétiques sont généralement rapides [Mor91, Lem05]. En réalisant des prélèvements dans le sel  $\text{LiF}-\text{BeF}_2$  et dans le bismuth au cours de l'extraction, MORIYAMA a conclu que

la cinétique chimique n'est pas l'étape limitante. Il a également observé lors de l'extraction du neptunium un blocage cinétique en l'absence d'agitation.

Les études menées par LEMORT ont démontré que ce n'est pas le transfert de masse mais la cinétique chimique qui contrôle la vitesse des échanges dans le système  $\text{LiF}-\text{CaF}_2/\text{Mg}-\text{Zn}$  (figure II.12). Il a utilisé une pale dont la vitesse de rotation est variable et a mesuré les cinétiques d'extraction du chrome, du zirconium, du lanthane, du samarium et de l'uranium dans le système  $\text{LiF}-\text{CaF}_2/\text{Mg}-\text{Zn}$  à  $720^\circ\text{C}$  (figure II.12) [Lem05]. On constate qu'à vitesse de rotation identique les cinétiques varient en fonction des éléments alors qu'elles devraient être assez proches si l'on considère que les coefficients de diffusion sont du même ordre de grandeur. De plus, les cinétiques sont identiques pour des vitesses de rotation de pale de  $2 \text{ tr min}^{-1}$  et  $50 \text{ tr min}^{-1}$  justifiant l'idée que la cinétique du transfert est contrôlée par la réaction chimique.

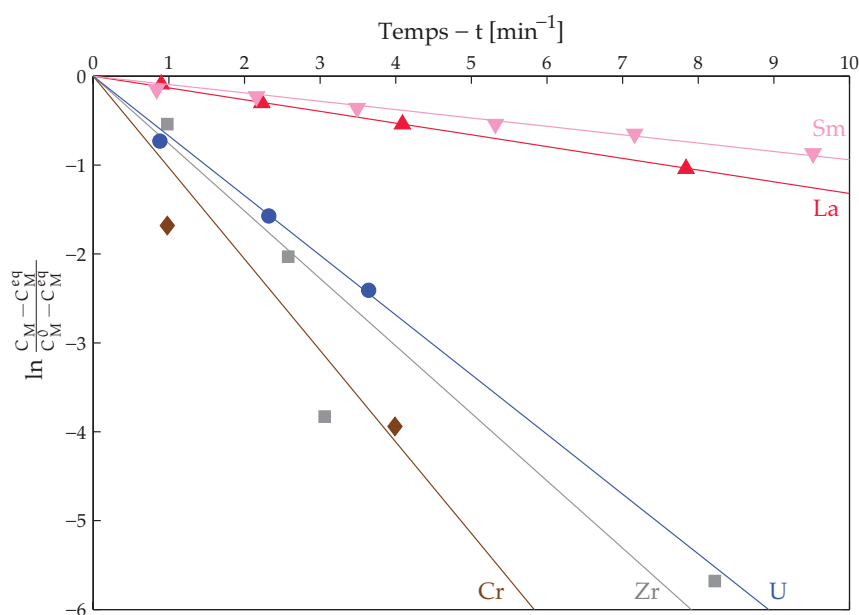


FIGURE II.12: Cinétique d'extraction de différents actinides et lanthanides dans  $\text{LiF}-\text{CaF}_2$  à  $720^\circ\text{C}$  [Lem05]

Dans la suite de ces travaux, nous nous intéresserons à l'étude des cinétiques du cérium, du samarium et du néodyme en solution dans du fluorure de lithium. Quelque soit le mécanisme limitant (cinétique chimique ou transfert de masse), nous avons vu que le suivi temporel des concentrations des espèces en solution peut nous permettre de déterminer les constantes de cinétique ou de transfert de masse. Il convient toutefois d'assurer la meilleure homogénéisation possible des phases pour favoriser les transferts de masse.

### 3 MAGNÉTOHYDRODYNAMIQUE DES FOURS À INDUCTION

En métallurgie, de nombreuses étapes d'affinage réalisées par extraction liquide-liquide ont lieu dans des fours à induction. Ces derniers présentent l'avantage de pouvoir opérer à des températures élevées et à distance tout en assurant les fonctions de chauffage et de brassage indispensables à l'amélioration des transferts de masse. De plus, les problèmes de corrosion inhérents à l'utilisation de fluorures fondus peuvent être facilement réglés par l'utilisation de creuset froid déjà utilisé pour l'élaboration de matériaux réactifs comme les alliages titanes ou dans le cadre de la vitrification des déchets nucléaires. Ces atouts offerts par l'induction électromagnétique peuvent être particulièrement intéressants pour l'industrie nucléaire et sont au cœur des travaux menés dans cette thèse.

#### 3.1 *Phénoménologie et mise en équation*

L'induction électromagnétique est un phénomène physique connu depuis le XIX<sup>e</sup> siècle suite aux travaux de FARADAY et de LENZ. Il peut être décrit de la manière suivante : lorsqu'un conducteur électrique est soumis à un champ magnétique variable dans le temps, ou lorsqu'il se déplace dans un champ constant, il devient le siège d'une force électromotrice engendrant des courants induits que l'on nomme parfois courants de Foucault dans les pays francophones. Ces courants tendent à empêcher la pénétration du champ magnétique extérieur en engendrant un champ induit opposé d'après la loi d'Ampère. Il en résulte deux conséquences pour le matériau électro-conducteur :

- Si le milieu n'est pas un conducteur parfait, la dissipation des courants induits entraîne le chauffage par effet Joule dans le conducteur.
- La présence conjointe de courants induits et du champ magnétique qui pénètre le conducteur engendre des forces de Laplace.

Si le milieu conducteur est un fluide (plasmas chauds ou froids, métaux liquides ou électrolytes forts par exemple), le champ magnétique et le champ de vitesse peuvent être intimement liés. Du fait du développement de courants induits par l'écoulement du fluide, le champ magnétique peut être modifié. Réciproquement, les forces électromagnétiques générées par le champ magnétique impactent généralement l'écoulement. L'étude de ces phénomènes, nés de la rencontre de l'électromagnétisme et de l'hydrodynamique, constitue la magnétohydrodynamique (MHD). Ses domaines d'application recouvrent l'astrophysique (couronne solaire, milieux interstellaires), la géophysique (dynamo terrestre) ou encore l'ingénierie (pompes électromagnétiques, fours à induction ou lévitation électromagnétique ne sont que quelques exemples).

Développée principalement à partir des années 1930, c'est ALFVÉN qui donna son nom à cette discipline en 1942 lors de la découverte des ondes portant son nom. Intéressant d'abord les astrophysiciens, la MHD a surtout prospéré à partir des années 1960 dans le domaine de l'ingénierie avec le développement des premières pompes électromagnétiques pour les réacteurs nucléaires caloportés par des métaux liquides, le confinement des plasmas chauds en vue de contrôler la fusion thermonucléaire ou encore les générateurs MHD. Rapidement, des applications ont vu le jour dans la métallurgie conduisant au développement de nouveaux procédés rendant possible l'élaboration de matériaux sans contact grâce au brassage ou à la lévitation électromagnétique.

La MHD décrit le couplage de l'électromagnétisme et de l'hydrodynamique. Elle est donc gouvernée par deux équations :

- l'équation de Navier-Stokes qui, associée à l'équation de continuité, régit le mouvement du fluide ;
- l'équation de l'induction qui décrit l'évolution du champ magnétique et à partir duquel le champ électrique et la densité de courant peuvent être déduits.

L'équation de l'induction s'établit en partant des équations de Maxwell et de la loi d'Ohm appelées ci-dessous.

*Équation de Maxwell-Gauss*

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho_{el}}{\epsilon_0} \quad (\text{II.59})$$

*Équation de conservation du flux magnétique*

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (\text{II.60})$$

*Équation de Maxwell-Faraday*

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (\text{II.61})$$

*Équation de Maxwell-Ampère*

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{j} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (\text{II.62})$$

*Loi d'Ohm*

$$\mathbf{j} = \sigma (\mathbf{E} + \mathbf{u} \times \mathbf{B}) \quad (\text{II.63})$$

où  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{B}$  et  $\mathbf{u}$  désignent respectivement le champ électrique, l'induction magnétique appelée champ magnétique par abus de langage dans le reste du

texte, et le champ de vitesse. La densité de courant est notée  $\mathbf{j}$ .

$\epsilon_0$  et  $\mu_0$  représentent la permittivité électrique et la perméabilité magnétique respectives du milieu considérées égales à celles du vide ( $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$  et  $\mu_0 = 4\pi 10^{-7} \text{ H m}^{-1}$ ).

$\rho_{el}$  et  $\sigma$  renvoient à la densité de charge électrique volumique et à la conductivité électrique du milieu également supposé isotrope.

Dans le cadre de la MHD, les équations de Maxwell peuvent être simplifiées puisque :

- Le courant de déplacement  $\mathbf{j}_D$  est négligeable devant les courants induits dans la gamme de fréquence  $f$  communément employée.

$$\frac{\mathbf{j}}{\mathbf{j}_D} \sim \frac{\sigma \mathbf{E}}{\epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}} \sim \frac{\sigma}{\epsilon_0 f} \gg 1 \quad (\text{II.64})$$

- La densité de charge électrique  $\rho_{el}$  est considérée comme nulle si bien qu'il n'existe pas de force électrostatique dans le fluide. La seule force supplémentaire qui agit sur l'écoulement est la force de Laplace dont la densité est donnée par

$$\mathbf{f}_{em} = \mathbf{j} \times \mathbf{B} \quad (\text{II.65})$$

Ainsi, l'équation de Maxwell-Ampère se simplifie et, en introduisant la loi d'Ohm, il vient

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \sigma (\mathbf{E} + \mathbf{u} \times \mathbf{B}) \quad (\text{II.66})$$

L'équation de l'induction (équ. II.70) s'obtient en prenant le rotationnel de l'équation précédente et en utilisant la conservation du flux magnétique et l'équation de Maxwell-Faraday. Par conséquent, si l'on considère que le fluide qui interagit avec le champ magnétique est newtonien et incompressible, la magnétohydrodynamique peut être décrite par le système d'équations suivant [She65]

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (\text{II.67})$$

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = -\nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{u} + \mathbf{j} \times \mathbf{B} + \mathbf{f} \quad (\text{II.68})$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (\text{II.69})$$

$$\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = \nabla \times (\mathbf{u} \times \mathbf{B}) + \frac{1}{\mu_0 \sigma} \nabla^2 \mathbf{B} \quad (\text{II.70})$$

où  $\rho$  et  $\mu$  désignent respectivement la densité et la viscosité dynamique du fluide,  $p$  sa pression et  $\mathbf{f}$  les forces volumiques extérieures.

La dernière équation montre que le transport du champ magnétique est contrôlé par deux phénomènes distincts. Le terme de droite traduit l'advection du champ magnétique par l'écoulement alors que celui de gauche rend

compte de la diffusion du champ dans le fluide ; sa diffusivité étant inversement proportionnelle à la conductivité électrique du fluide.

En notant  $L$ ,  $U$  et  $B$  la taille, la vitesse et l'intensité du champ magnétique caractéristique, l'adimensionalisation de l'équation II.70 permet de définir, par analogie avec l'hydrodynamique, le nombre de Reynolds magnétique qui représente le rapport des termes d'advection et de diffusion du champ magnétique.

$$\text{Rm} = \frac{UB/L}{B/\mu_0\sigma L^2} = \mu_0\sigma UL \quad (\text{II.71})$$

Suivant la valeur du nombre de Reynolds magnétique, on parlera de MHD idéale dans le cas où  $\text{Rm} \gg 1$  et de MHD résistive lorsque  $\text{Rm} \ll 1$ . L'appellation résistive vient du fait que lorsque le terme d'advection est négligeable, l'équation de l'induction nous indique que le champ magnétique s'amortit en pénétrant dans le fluide. *A contrario*, la MHD idéale traduit le comportement du champ magnétique lorsque le fluide est un conducteur parfait. Elle est plutôt utilisée en astrophysique où les échelles sont considérables, ou pour décrire le confinement magnétique d'un tokamak par exemple. Le champ magnétique et le champ de vitesse sont alors complètement couplés.

À l'échelle du laboratoire ou de l'industrie, les phénomènes mis en jeu peuvent généralement être traités dans le cadre de la MHD résistive. Le terme d'advection est négligé devant le terme de diffusion et l'écoulement n'a ainsi plus aucune influence sur le champ magnétique. Le couplage entre les deux champs peut être qualifié de faible dans la mesure où l'écoulement demeure toutefois intimement lié au champ magnétique via les forces de Laplace.

Dans certains cas, notamment dans les pompes électromagnétiques de grandes dimensions, aucune des deux approximations ne peut être faite. Il convient alors de traiter l'équation de l'induction au complet. Pour l'application qui nous concerne, l'approximation résistive pourra être faite sans aucun problème. L'influence du champ magnétique dans le cas où le Reynolds magnétique est faible fait l'objet de la section suivante.

### 3.2 Brassage électromagnétique mono-fréquence à faible Reynolds magnétique

Un four à induction est constitué d'une simple bobine refroidie à l'eau entourant un creuset qui contient un métal liquide. Le champ magnétique est généré par le courant alternatif parcourant l'inducteur ; la gamme de fréquence communément employée s'étale de 10 à 300 kHz. Dans ce type de four, qui peut atteindre des tailles de l'ordre du mètre, les vitesses des métaux liquides ( $\sigma \sim 1 \cdot 10^6 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ ) n'excèdent pas  $1 \text{ m s}^{-1}$ . Le nombre de Reynolds magnétique est alors faible devant l'unité dans ce genre de dispositif et l'équation



de l'induction se réduit alors à une simple équation de diffusion.

$$\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = \frac{1}{\mu_0 \sigma} \nabla^2 \mathbf{B} \quad (\text{II.72})$$

La comparaison des deux termes restants permet de poser un second nombre sans dimension qui décrit la pénétration du champ magnétique dans la charge : le paramètre d'écran.

$$R\omega = \frac{\omega B}{B/\mu_0 \sigma L^2} = \mu_0 \sigma \omega L^2 \quad (\text{II.73})$$

où  $\omega = 2\pi f$  désigne la pulsation du champ magnétique.

La résolution de l'équation II.72 fait aussi apparaître la longueur caractéristique de diffusion du champ magnétique appelée épaisseur de peau.

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\mu_0 \sigma \omega}} \quad (\text{II.74})$$

Suivant la valeur du paramètre d'écran, le fluide conducteur est plus ou moins transparent au champ magnétique :

- Lorsque  $R\omega \leq 1$ , i.e.  $\delta/L \gg 1$ , le champ magnétique diffuse dans toute la charge sans être affecté par sa présence.
- Par contre, si  $R\omega > 1$ , i.e.  $\delta/L \leq 1$ , le champ magnétique diffuse très peu dans le fluide conducteur. Les lignes de champ sont alors localisées dans quelques épaisseurs de peau comme on peut le voir sur la figure II.13.

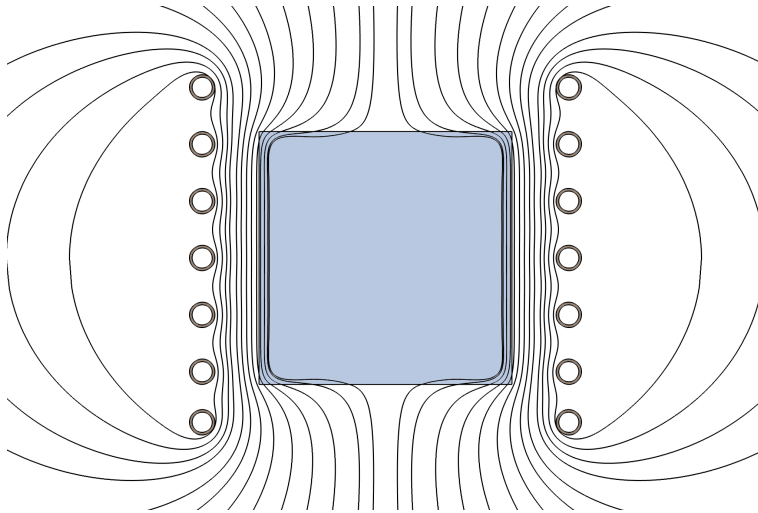


FIGURE II.13: Distribution du champ magnétique dans une charge conductrice cylindrique pour  $R\omega \gg 1$

Dans la peau électromagnétique, la présence conjointe de courant induit  $\mathbf{j}$  et du champ magnétique  $\mathbf{B}$  donne naissance aux forces de Laplace  $\mathbf{f}_{em}$  définies par l'équation II.65. En substituant  $\mathbf{j}$  par son expression donnée par l'équation de Maxwell-Ampère, la densité de force électromagnétique peut être décomposée en une partie potentielle et une partie rotationnelle.

$$\mathbf{f}_{em} = -\nabla \left( \frac{\mathbf{B}^2}{2\mu_0} \right) + \frac{1}{\mu_0} (\mathbf{B} \cdot \nabla) \mathbf{B} \quad (\text{II.75})$$

Par analogie avec l'hydrodynamique, le terme de gauche porte le nom de pression magnétique

$$p_{em} = \frac{\mathbf{B}^2}{2\mu_0} \quad (\text{II.76})$$

et est responsable de la déformation de la surface libre du bain. Le second terme, irrotationnel, permet la mise en mouvement du fluide.

En quantifiant la contribution de chacun des termes, on s'aperçoit que le terme de pression est prépondérant lorsque le paramètre d'écran est grand devant l'unité puisque l'ordre de grandeur du rapport des deux termes s'écrit

$$\frac{\nabla (\mathbf{B}^2/2\mu_0)}{1/\mu_0 (\mathbf{B} \cdot \nabla) \mathbf{B}} \sim \frac{B^2/2\mu_0\delta}{B^2/\mu_0 L} \sim \frac{L}{2\delta} \sim R\omega^{1/2} \quad (\text{II.77})$$

En outre, le champ magnétique et les courants induits étant alternatifs, la force électromagnétique résultante présente également un caractère oscillatoire. Elle peut être décomposée en une partie moyenne  $\bar{\mathbf{f}}_{em}$  et une partie pulsante  $\mathbf{f}'_{em}$  au double de la fréquence du champ magnétique. Les fréquences employées dans ce type de four étant généralement supérieures à 50 Hz, la partie oscillatoire des forces électromagnétiques n'a aucun effet sur le fluide du fait de son inertie [Hun80, Mor80]. Seule la partie moyenne pourra être retenue pour décrire l'écoulement, d'ordinaire turbulent, et la déformation statique de sa surface libre.

Lorsque le paramètre d'écran est grand devant l'unité, la hauteur caractéristique du dôme formé sous l'effet des forces électromagnétiques peut être estimée en négligeant l'influence de l'écoulement sur la déformation de la surface libre du bain. L'équilibre magnétostatique du fluide est décrit par l'expression

$$p + p_{em} + \rho g z = cste \quad (\text{II.78})$$

La comparaison du terme de pesanteur et de la pression magnétique permet de déduire la taille caractéristique de la déformation de la surface libre

$$h_{em} = \frac{B^2}{2\mu_0 \rho g} \quad (\text{II.79})$$

L'ordre de grandeur de la vitesse du fluide s'obtient en égalant le terme inertiel et la partie rotationnelle de la force électromagnétique dans l'équation de Navier-Stokes.

$$\frac{\rho (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u}}{1/\mu_0 (\mathbf{B} \cdot \nabla) \mathbf{B}} \sim \frac{\rho U^2/L}{B^2/\mu_0 L} \sim 1 \quad (\text{II.80})$$

Cette vitesse caractéristique, appelée vitesse d'Alfvén  $U_A$ , est définie par

$$U_A = \frac{B}{\sqrt{\mu_0 \rho}} \quad (\text{II.81})$$

Suivant la position de l'inducteur par rapport au métal liquide et la valeur du paramètre d'écran, l'écoulement moyen est constitué de deux ou trois vortex contrarotatifs localisés dans le plan méridien [Fau81]. D'après FAUTRELLE, la vitesse moyenne  $\bar{u}$  est proportionnelle à l'intensité du champ magnétique et varie avec le paramètre d'écran pour atteindre un maximum vers  $R\omega \sim 30$  [Fau99]. L'intensité turbulente au cœur du bain est peu sensible à la valeur du paramètre d'écran contrairement à la vitesse fluctuante en paroi. Lorsque l'épaisseur de peau diminue, l'intensité des forces électromagnétiques, qui sont de plus en plus confinées, augmente générant ainsi beaucoup plus de cisaillement au voisinage de la paroi.

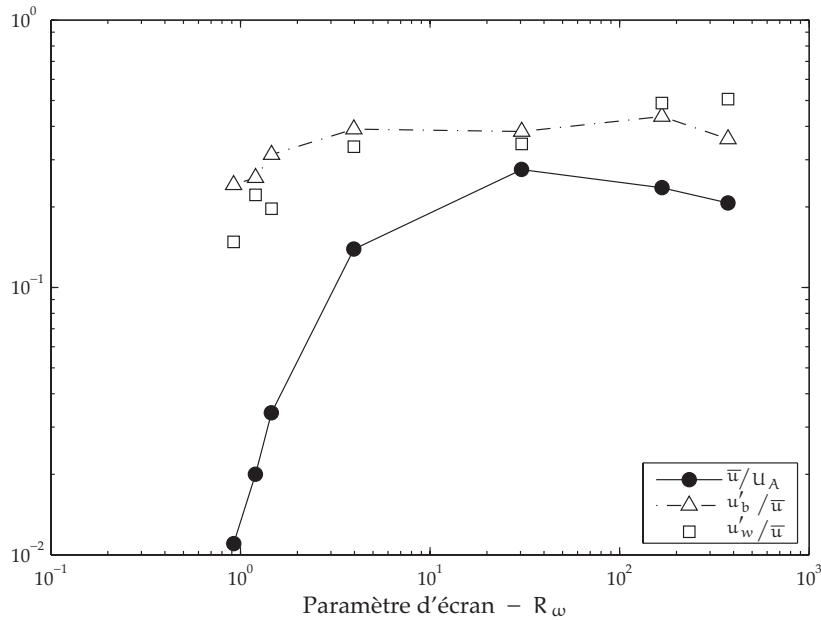


FIGURE II.14: Évolution de la vitesse moyenne de l'écoulement  $\bar{u}$  et de l'intensité turbulente  $u'/\bar{u}$  avec le paramètre d'écran  $R\omega$  [Fau99]

## 3.3 Excitation des modes de résonance d'une surface libre

Jusque dans les années 1980, l'essentiel des études théoriques et expérimentales réalisées sur le brassage électromagnétique était mené pour des fréquences comprises entre 50 Hz et 10 kHz correspondant à un paramètre d'écran supérieur à l'unité [Gal92a]. Dans ce cas, on peut considérer que seule la partie moyenne des forces électromagnétiques engendre l'écoulement.

Les premiers travaux théoriques portant sur l'influence de la partie pulsante du champ magnétique aux basses fréquences ont été conduits par GALPIN, SNEYD et FAUTRELLE en 1992 [Gal92a]. Les résultats de l'analyse de stabilité linéaire de la surface libre du métal liquide qu'ils ont menée ont ensuite été confrontés aux expériences réalisées par GALPIN pour des fréquences de champ magnétique comprises entre 2 et 10 Hz [Gal92b]. En fonction de l'intensité et de la fréquence du champ magnétique, plusieurs régimes de déformation de la surface libre du bain ont pu être observés :

- un système d'ondes stationnaires concentriques forcées oscillant à la même fréquence que la partie pulsante des forces électromagnétiques i.e.  $2f$  où  $f$  est la fréquence du champ magnétique ;
- un système d'ondes stationnaires azimuthales oscillant également à  $2f$  ;
- un réseau d'ondes stationnaires oscillant à la fréquence  $f$  ;
- un état de surface chaotique pouvant conduire à des éjections de métal liquide.

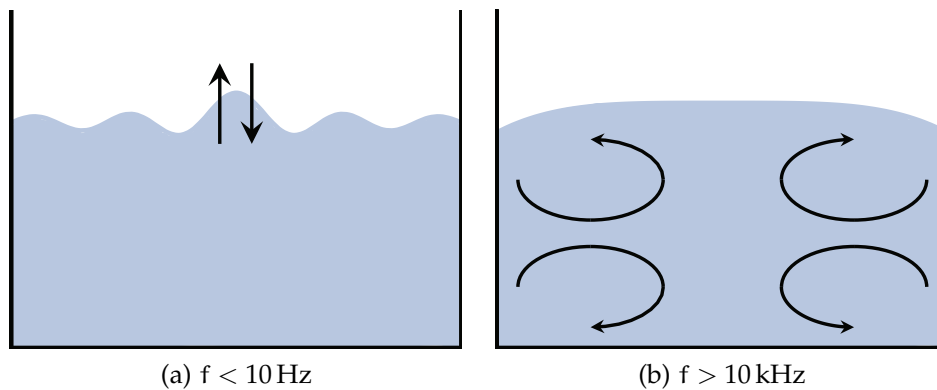


FIGURE II.15: Brassages électromagnétiques produits par un champ magnétique alternatif de basse et de haute fréquence

Suivant la fréquence de travail choisie, on observe préférentiellement des oscillations de la surface libre pour des fréquences proches des fréquences propres de la surface libre, i.e.  $f < 10 \text{ Hz}$  (figure II.15a) ou une déformation statique de la surface lorsque la fréquence est plus élevée (figure II.15b).

Si l'utilisation du champ magnétique basse fréquence conduit à augmenter le transfert de masse comme cela a été décrit à la section 2.3, elle ne permet pas, en revanche, d'assurer un brassage efficace du cœur du bain. De plus, son chauffage est également très limité voire inexistant dans la mesure où l'intensité des courants induits est très faible dans cette gamme de fréquence. Il peut donc être intéressant d'associer ces trois phénomènes pour optimiser les transferts de masse aux interfaces dans une installation à haute température.

Lors de sa thèse, PERRIER a ainsi modulé l'amplitude d'un champ magnétique d'environ 15 kHz avec une fréquence basse inférieure à 10 Hz pour essayer d'augmenter la cinétique de l'extraction réductrice du zirconium [Per02]. Pour générer ce champ magnétique, le courant alternatif  $I$  circulant dans l'inducteur est modulé en amplitude tel que

$$I = I_0 m(t) \cos \omega_1 t \quad (\text{II.82})$$

$I_0$  désigne ici l'amplitude du courant inducteur,  $\omega_1 = 2\pi f_1$  la pulsation correspondante à la fréquence haute et  $m(t)$  la fonction de modulation définie par

$$m(t) = 1 + \alpha \cos \omega_2 t \quad (\text{II.83})$$

avec le taux de modulation  $\alpha < 1$  et  $\omega_2 = 2\pi f_2$  la pulsation associée à la fréquence de modulation ( $f_2 < 10$  Hz).

Il en résulte que les forces électromagnétiques moyennes sont aussi modulées en amplitude et, dans la limite où  $f_2 \ll f_1$ , on montre qu'elles peuvent être exprimées à partir de la force électromagnétique en l'absence de modulation  $\bar{\mathbf{f}}_{em}^0$ .

$$\bar{\mathbf{f}}_{em} \approx m^2(t) \bar{\mathbf{f}}_{em}^0 \quad (\text{II.84})$$

Étant donné que la fonction  $m^2(t)$  peut se décomposer en une partie moyenne  $m_0$  indépendante du temps et une partie oscillante  $\tilde{m}(t)$  définie comme suit

$$m_0 = 1 + \frac{\alpha^2}{2} \quad (\text{II.85})$$

$$\tilde{m}(t) = 2\alpha \cos \omega_2 t + \frac{\alpha^2}{2} \cos 2\omega_2 t \quad (\text{II.86})$$

il est possible de combiner le brassage du bain en utilisant la partie moyenne de la force électromagnétique  $m_0 \bar{\mathbf{f}}_{em}^0$  tout en contrôlant l'amplitude et la fréquence des oscillations de la surface libre via la partie pulsante des forces électromagnétiques  $\tilde{m}(t) \bar{\mathbf{f}}_{em}^0$ . Cette situation est schématisée sur la figure II.16.

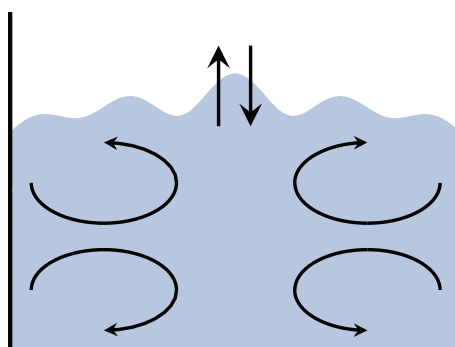


FIGURE II.16: Brassage électromagnétique obtenu par modulation de l'amplitude du champ magnétique

Dans ces travaux, nous allons mettre en œuvre ce dispositif pour étudier les cinétiques d'extraction réductrice du cérium, du néodyme et du samarium d'un sel fluoré vers une nappe métallique. Le choix du système étudié repose notamment sur les considérations thermodynamiques décrites dans la première section de ce chapitre. L'induction électromagnétique nous permettra de chauffer et de fondre les solvants métalliques et salins par dissipation des courants induits. Le brassage du solvant métallique sera assuré par les forces électromagnétiques. Du fait de sa faible conductivité électrique et de la fréquence de travail choisie (autour de 10 kHz), le sel sera principalement entraîné par l'écoulement dans la phase métallique et par convection naturelle. Les expériences pourront être réalisées en modulant ou non l'amplitude du champ magnétique de sorte à générer les oscillations de l'interface. L'influence de cette agitation sur les cinétiques d'échange pourra être analysée à partir des coefficients de transfert de masse déduits des courbes d'évolution des concentrations. Le dispositif et les conditions opératoires testées sont décrits dans le chapitre suivant.



## CHAPITRE III

---

### EXPÉRIENCES DE TRANSFERT DE MASSE

---

L'étude expérimentale de l'extraction de cérium, néodyme et samarium contenus dans un sel fluoré sur une nappe métallique a été réalisée. L'originalité de ces travaux repose d'une part sur le choix du solvant métallique – l'antimoine – pour lequel très peu de données expérimentales ont été recensées dans la littérature, et d'autre part sur la technologie employée pour étudier les échanges : le brassage électromagnétique.

La première partie de ce chapitre décrit les raisons qui nous ont poussées à choisir l'antimoine comme solvant métallique. En prenant en compte les interactions avec le solvant métallique, les calculs des facteurs d'extraction des trois lanthanides étudiés sont présentés ainsi que le protocole suivi pour élaborer l'alliage réducteur et le mélange salin.

La deuxième section décrit le dispositif expérimental mis en place. L'installation est conçue pour étudier la possibilité d'accélérer les cinétiques des échanges en excitant les modes propres d'oscillation de l'interface dans la lignée des travaux entrepris par PERRIER et SAADI [Per02, Saa06]. Le fonctionnement électrique du four à induction est brièvement décrit avant de justifier le choix de la fréquence de modulation utilisée.

Enfin, les résultats expérimentaux obtenus sont présentés et commentés à la fin du chapitre.

#### 1 MISE EN ŒUVRE DU PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

L'étude cinétique de l'extraction réductrice est une tâche difficile par de nombreux aspects. La température de travail élevée et les matériaux très réactifs compliquent les manipulations dont notamment la prise d'échantillons en cours d'expérience. Il est donc nécessaire de mettre en place un protocole expérimental permettant de s'affranchir des pollutions éventuelles pouvant biaiser les résultats obtenus.



### 1.1 Système étudié

Au cours de ces travaux, nous avons étudié le transfert de trois lanthanides (cérium, néodyme et samarium) contenus dans un sel fluoré ; ce milieu intéressant à la fois le MSFR et facilitant la vitrification. Le MSFR devant fonctionner avec un mélange  $\text{LiF}-\text{ThF}_4$ , il a été décidé d'utiliser du fluorure de lithium seul comme solvant salin faute de pouvoir manipuler du thorium au laboratoire. Bien que le point de fusion de ce sel ( $860^\circ\text{C}$ ) soit plus élevé que les températures auxquelles les études antérieures ont été menées (entre  $500$  et  $800^\circ\text{C}$ , voir table III.2), cette contrainte est facilement outrepassée par l'utilisation d'un four à induction.

Le choix du solvant métallique, déterminant dans les opérations d'extraction liquide-liquide, s'est fait en tenant compte des critères suivants :

- Son point de fusion doit être adapté à celui du sel et sa volatilité limitée.
- Le métal utilisé doit être stable vis-à-vis du solvant salin.
- Les solubilités des espèces à extraire doivent être suffisamment élevées.
- Les densités des deux solvants doivent être différentes pour favoriser la décantation des deux solvants immiscibles.

À partir de ces considérations, nous avons identifié sept métaux dont le point de fusion est compatible avec celui du fluorure de lithium – c'est-à-dire inférieur à  $800^\circ\text{C}$  – et dont le point d'ébullition est supérieur à  $1500^\circ\text{C}$  de sorte que la volatilité du métal liquide soit limitée. Les propriétés physiques des métaux présélectionnés sont regroupées dans la table III.1.

Métal	Point de fusion $T_f$ [ $^\circ\text{C}$ ] [Luc84a]	Point d'ébullition $T_e$ [ $^\circ\text{C}$ ] [Smi92]	Tension de vapeur $p_{\text{sat}}$ [Pa] [Smi92]
Al	660	2520	0.008
Ga	30	2420	0.043
In	157	2070	1.735
Sn	232	2625	0.005
Sb	631	1590	161
Pb	327	1750	91
Bi	271	1564	120

TABLE III.1: Propriétés physico-chimiques des différents solvants métalliques potentiels – la tension de vapeur est donnée à  $950^\circ\text{C}$

Tous ces métaux sont peu volatiles à  $950^\circ\text{C}$  et peuvent être utilisés comme solvant. On remarque cependant que l'étain et l'aluminium sont les deux solvants dont la tension de vapeur est la plus faible. L'antimoine et le bismuth possédant les points d'ébullition les plus bas sont les plus volatiles de la liste mais peuvent néanmoins être utilisés sans problème à des températures de l'ordre de  $1000^\circ\text{C}$ .

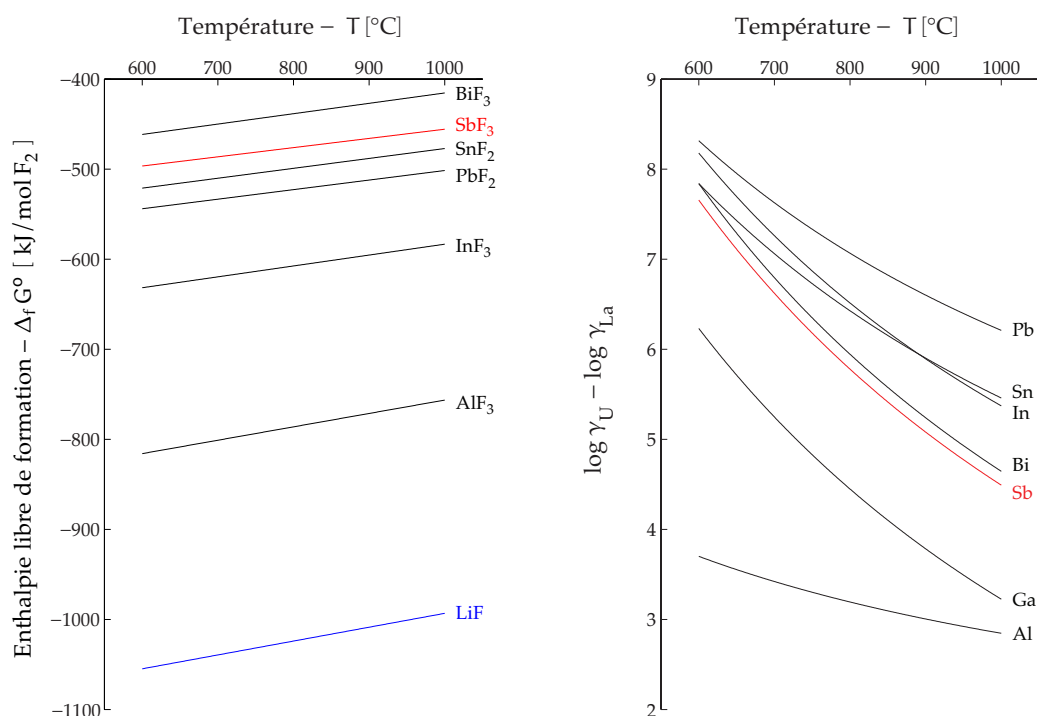
En comparant les enthalpies libres de formation des composés fluorés pouvant se former au contact du sel par la réaction



où Me désigne le solvant métallique, nous pouvons déterminer si les solvants métalliques sont stables vis-à-vis du sel fondu.

On constate sur la figure III.1a que tous les fluorures pouvant se former à partir du solvant métallique ont des enthalpies libres de formation supérieures à celle du fluorure de lithium. L'enthalpie libre de la réaction décrite par l'équation III.1 est donc largement positive traduisant la stabilité de tous les solvants potentiels par rapport au sel fondu.

Bien que dans cette étude nous ne cherchions pas à séparer les actinides des lanthanides, il demeure intéressant de choisir un solvant permettant de favoriser cette séparation. Contrairement à ce qui se passe dans les solvants salins, le coefficient d'activité d'un même élément peut varier de plusieurs ordres de



(a) Stabilité du solvant métallique par rapport au sel [Bar77, Cha85] (b) Influence du solvant métallique vis-à-vis de la séparation U/La [Leb93]

FIGURE III.1: Comparaison des enthalpies libres de formation de certains fluorures et des différences entre les activités de l'uranium et du lanthane en fonction de la température et du solvant métallique

grandeur suivant le solvant métallique considéré. À titre d'illustration, on observe par exemple un décalage d'un facteur 5 entre les logarithmes du coefficient d'activité du cérium dans l'antimoine ( $\log \gamma_{\text{Ce}} = -9.85$ ) et dans l'indium ( $\log \gamma_{\text{Ce}} = -4.66$ ) à 950 °C d'après les données fournies par LEBEDEV [Leb93].

Ce comportement s'explique par la nature même des métaux liquides. La liaison métallique étant plus forte que la liaison ionique, on peut observer des écarts importants de comportement d'un même élément selon le solvant métallique. Le choix du métal est donc un facteur clé en terme de séparation. En se plaçant dans l'approximation décrite à la section 1.3 du chapitre précédent, le facteur de séparation actinides/lanthanides  $S_{\text{An/Ln}}$  (An pour actinides, Ln pour lanthanides) s'écrit d'après l'équation II.15

$$\log S_{\text{An/Ln}} \approx \log K_{\text{An}}^{\circ} - \log K_{\text{Ln}}^{\circ} - \log \frac{\gamma_{\text{An}}}{\gamma_{\text{Ln}}} \quad (\text{III.2})$$

La séparation est favorisée lorsque la différence des coefficients d'activité des actinides et des lanthanides est la plus faible possible. La figure III.1b permet d'évaluer l'influence du solvant sur la séparation uranium/lanthane. Il apparaît que l'aluminium est le meilleur solvant possible de ce point de vue. Il est suivi du gallium et de l'antimoine qui s'avèrent être des candidats potentiellement plus prometteurs que le bismuth.

En prenant en compte la dimension économique, le gallium et l'indium peuvent être écartés. En 2011, le cours moyen de ces métaux atteignait respectivement 750 \$/kg et 650 \$/kg. À titre de comparaison, celui de l'aluminium et du plomb avoisinait 2 \$/kg quand l'antimoine était coté à 14 \$/kg et que le cours du bismuth et de l'étain s'élevait à 25 \$/kg.

Parmi les cinq métaux restants, l'aluminium semble être le meilleur solvant en prenant en compte tous les critères. Cependant, l'aluminium présente également la particularité d'être réducteur (cf. section II.1.3) et a déjà été étudié largement par le CEA pour cette raison. Nous préférons ainsi nous orienter vers un autre métal. Le gallium ayant été écarté pour des raisons de coût, notre choix s'est donc porté sur l'antimoine qui est à la fois l'un des solvants les plus stables vis-à-vis du fluorure de lithium et qui permet de favoriser la séparation actinides/lanthanides.

Concernant le choix de l'élément réducteur, nous avons choisi, comme FERRIS, d'utiliser le lithium comme agent réducteur; la thermodynamique étant très favorable à la réduction des halogénures de lanthanides par le lithium comme on peut le voir sur le diagramme d'ELLINGHAM II.3b.

Le transfert de masse semble être généralement l'étape limitante du transfert. Pour évaluer les potentialités offertes par l'induction électromagnétique pour accélérer les échanges à l'interface sel-métal, il est nécessaire de travailler

avec des volumes de solvants plus conséquents que ceux qui ont été mis en œuvre dans les travaux antérieurs. Nous avons donc réalisé des expériences en utilisant environ  $125\text{ cm}^3$  de sel pour  $250\text{ cm}^3$  de métal, ce qui correspond à 200 g de LiF et 1600 g d'antimoine. À titre de comparaison, les quantités de sel et de métal utilisées par FERRIS, MORIYAMA, LEMORT ou CONOCAR sont regroupées dans la table III.2.

Auteur	Masse de sel [g]	Masse de métal [g]	Température [°C]
FERRIS	125	200 - 300	500 - 700
MORIYAMA	60	200 - 400	600 - 800
LEMORT	30	80	720
CONOCAR	15 - 20	45	830
Ces travaux	200	1600	950

TABLE III.2: Comparaison des températures de travail et des volumes de solvants étudiés en milieu fluorure

Les teneurs en lanthanides en solution dans le sel ont été fixées à 2 mol % ce qui représente une trentaine de grammes de fluorure de lanthanide. Pour s'assurer que le lithium ne soit pas le réactif limitant, la composition de l'alliage Li-Sb retenue est 10-90 mol %. Cette composition permet de conserver un point de fusion proche de celui de l'antimoine pur comme l'indique le diagramme de phase [III.2](#).

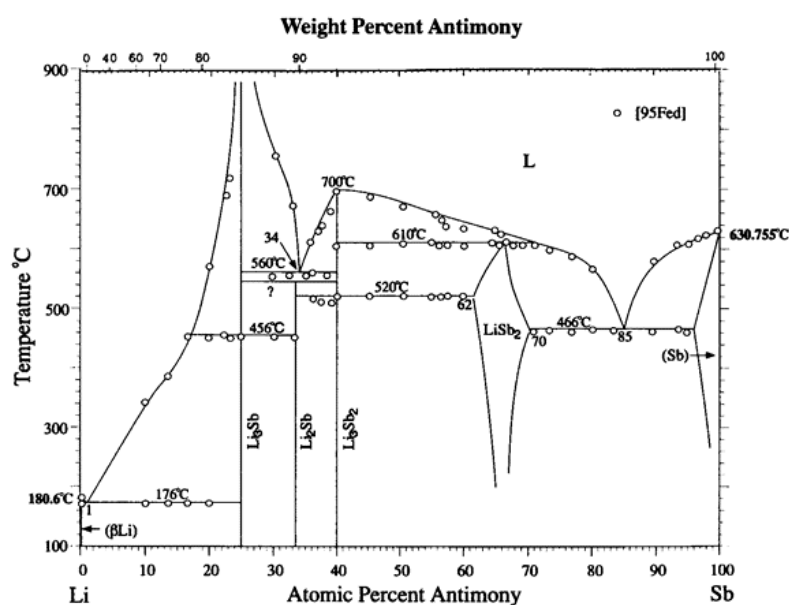


FIGURE III.2: Diagramme de phase binaire Li–Sb [Oka96]

### 1.2 Préviation des facteurs d'extraction

Avant de réaliser l'extraction du cérium, du néodyme et du samarium, nous pouvons estimer les facteurs d'extraction de ces trois éléments en négligeant, faute de données disponibles, les coefficients d'activité des fluorures de cérium (III), de néodyme (III) et de samarium (III) dans la phase saline avant de déterminer si l'extraction est réellement possible.

Dans le cadre de nos expériences, le bilan de la réaction s'écrit



où M désigne le cérium, le néodyme ou le samarium.

Le fluorure de lithium étant très largement majoritaire dans la phase saline, on peut considérer que son activité  $a_{\text{LiF}}$  tend vers l'unité si bien que l'expression de la constante d'équilibre  $K_M^\circ$  donnée par l'équation II.9 se simplifie.

$$K_M^\circ = \frac{x_M}{x_{\text{MF}_3}} \frac{\gamma_M}{x_{\text{Li}}^3 \gamma_{\text{MF}_3} \gamma_{\text{Li}}^3} \quad (\text{III.4})$$

Si, de plus, on considère que les fluorures de lanthanides sont en solution idéale dans le sel, on peut définir la constante d'équilibre apparente suivant la relation II.25 à savoir

$$K'_M = K_M^\circ \frac{\gamma_{\text{Li}}^3}{\gamma_M} \quad (\text{III.5})$$

L'influence du solvant métallique sur l'extraction peut être appréhendée en comparant les constantes d'équilibre  $K_M^\circ$  et  $K'_M$  calculées à 950 °C à partir des données présentes dans les tables III.3a et III.3b ; leurs valeurs sont regroupées dans la table III.4.

Composé	$\Delta_f G^\circ$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	Composé	log $\gamma$
LiF	– 594.62 + 0.0777 T	Li	0.52 – 5000/T
CeF <sub>3</sub>	–1589.36 + 0.1538 T	Ce	1.44 –13810/T
NdF <sub>3</sub>	–1666.20 + 0.2441 T	Nd	2.58 –14550/T
SmF <sub>3</sub>	–1608.56 + 0.2043 T	Sm	4.66 –16970/T

(a) Enthalpies libres standards de formation [Bar77, Cha85]

(b) Coefficients d'activité dans l'antimoine liquide [Leb93]

TABLE III.3: Données thermodynamiques utilisées pour le calcul préliminaire des facteurs d'extraction – la température T est en Kelvin

Élément	$\log K^\circ$	$\log K'$
Ce	4.27	3.42
Nd	5.71	4.32
Sm	6.34	4.85

TABLE III.4: Comparaison des constantes d'équilibre calculées à 950 °C à partir des données de la littérature

Parmi les trois lanthanides envisagés, le cérium est celui qui possède les constantes les plus faibles ; il doit donc être le plus difficile à extraire. On constate également que la prise en compte des interactions des lanthanides avec l'antimoine tend à diminuer les constantes d'équilibre apparentes et donc à réduire le facteur d'extraction. Toutefois, les valeurs de  $K'$  sont suffisamment grandes pour permettre la récupération des trois lanthanides étudiés dans la nappe d'antimoine comme on peut le voir sur la figure III.3.

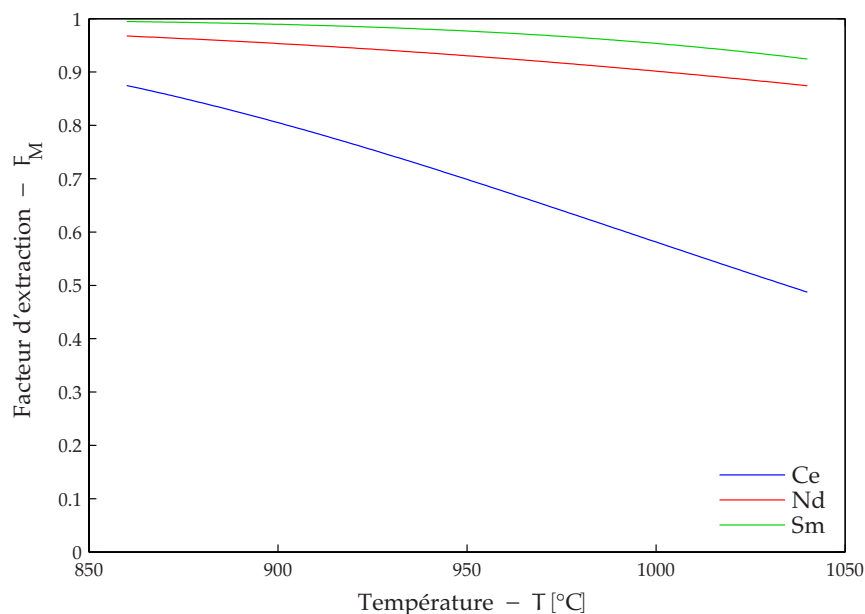
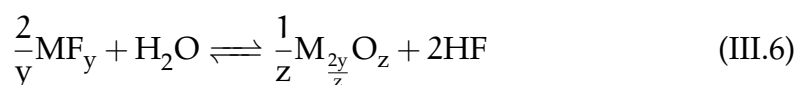


FIGURE III.3: Facteurs d'extraction du cérium, néodyme et samarium calculés pour nos conditions expérimentales

Les calculs ont été réalisés pour une gamme de températures allant du point de fusion du sel à un peu moins de 1050 °C. Dans tous les cas, on constate que le rendement de l'extraction décroît avec la température. Cependant, les facteurs d'extraction du néodyme et du samarium demeurent supérieurs à 85 % sur cette plage de températures tandis que celui du cérium est presque deux fois plus faible à 1050 °C qu'à 860 °C.

### 1.3 Protocole expérimental

Les études antérieures réalisées par MORIYAMA et LEMORT ont montré que la mise en contact d'un sel avec un métal liquide peut s'accompagner de réactions parasites pouvant gêner le transfert entre les deux phases. Durant sa thèse, LEMORT a notamment montré que la présence d'eau peut entraîner la formation d'une couche passivante à l'interface pouvant modifier l'équilibre et la cinétique. L'eau peut en effet réagir avec le fluorure pour former des oxydes suivant la réaction



qui peuvent ensuite consommer le réducteur



Ces études révèlent la nécessité de travailler le plus proprement possible en éliminant toutes traces d'eau ou d'oxydes dans le réacteur. Pour cela, nous avons mis en place un protocole expérimental permettant de minimiser ces risques d'oxydation parasite. Les solutions salines et métalliques ont ainsi été préparées au laboratoire dans la même installation que celle servant à l'étude cinétique et décrite à la section 2.1.

L'alliage métallique est élaboré à partir d'antimoine pur à 99.8 % fourni par Haines & Maasen ; il contient des traces d'arsenic, de fer, de soufre, de cuivre et de carbone. Le lithium, commandé chez Acros Organics sous forme de granules, est conditionné sous atmosphère inerte (Ar). Ce dernier a été stocké en boîte à gants au Laboratoire d'Électrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI). Chaque expérience consomme deux lingots d'antimoine-lithium d'environ 800 g chacun élaborés dans un creuset en nitrure de bore BN. La fusion est réalisée dans l'enceinte représentée sur la figure III.5 par induction électromagnétique. Le point de fusion du lithium étant de 180 °C, ce dernier fond avant l'antimoine. Afin de limiter la formation de nitrures de lithium, il est nécessaire d'éviter le contact entre le lithium liquide et le creuset en nitrure de bore.

Pour cela, nous commençons par élaborer des lingots d'antimoine creux dans des creusets en graphite de grade ATJ usinés spécifiquement (figures III.4a et III.4b). Ceux-ci sont destinés à contenir le lithium liquide lors de l'élaboration de l'alliage réducteur pour éviter qu'il entre en contact avec le creuset en nitrure de bore. Cette première étape permet aussi d'éliminer les éventuelles couches d'oxyde d'antimoine pouvant se former en retirant la partie supérieure du lingot après sa solidification (figure III.4c).

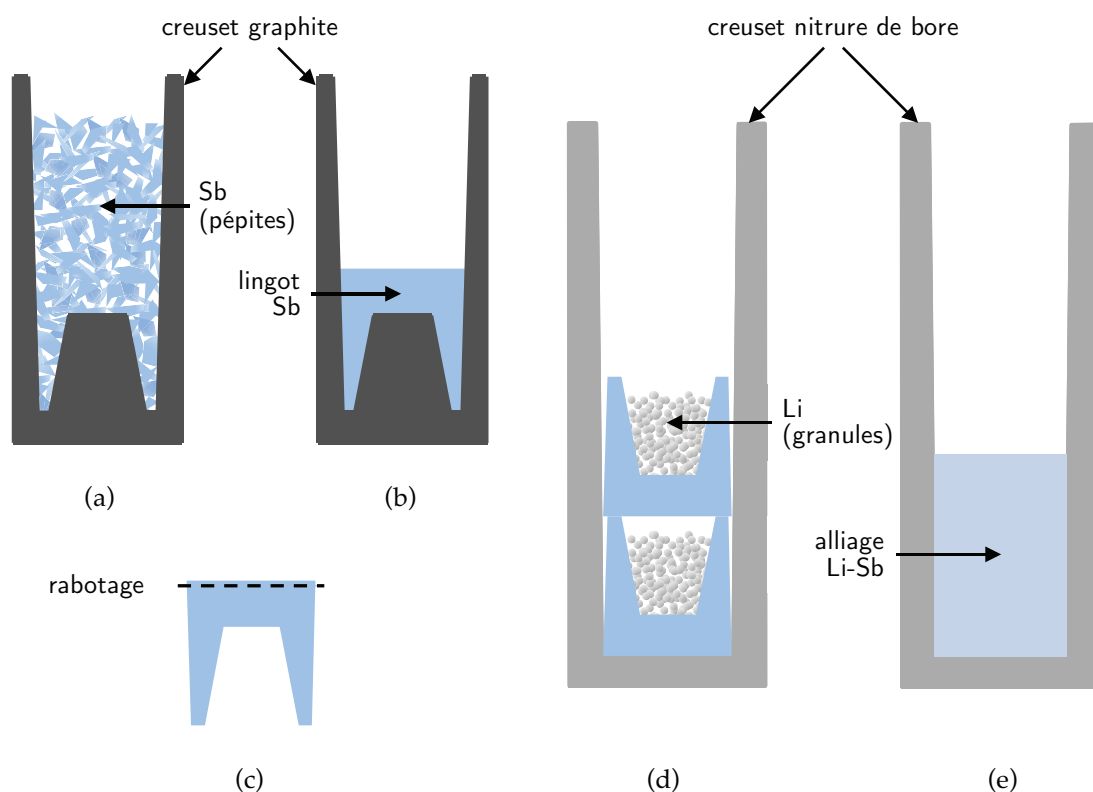


FIGURE III.4: Protocole d'élaboration de l'alliage Li-Sb

Les granules de lithium sont ensuite disposées dans ces lingots d'antimoine et la fusion est réalisée en quelques minutes dans notre four à induction (figures III.4d et III.4e). Une fois les deux métaux liquides, le brassage inductif est maintenu pendant quelques minutes pour assurer l'homogénéisation de l'alliage avant de solidifier lentement le lingot. Pour faciliter le démoulage, le creuset en nitrure de bore légèrement conique est doté d'un fond amovible. Au cours de ces étapes, trois balayages d'argon (Argon 5) sont effectués entre chaque vide primaire de l'enceinte ( $10^{-2}$  mbar) pour minimiser la présence d'oxygène ou d'eau dans le four.

Les mélanges salins sont également préparés au laboratoire à partir de sels anhydres commercialisés par ChemPur ( $\text{CeF}_3$ ,  $\text{NdF}_3$  et  $\text{SmF}_3$ ) et Acros Organics (LiF). Nous avons cherché à minimiser la présence d'eau dans ces sels. Pour cela, les 200 g de fluorure de lithium sont d'abord étuvés pendant 8 h à  $200^\circ\text{C}$ . Les fluorures de lanthanides sont ensuite mélangés à ce sel et placés dans le contacteur décrit à la section suivante. Plusieurs balayages d'argon sont effectués à la suite desquels le mélange salin est de nouveau préchauffé pendant environ 1 h à une température ne dépassant pas  $300^\circ\text{C}$  sous flux d'argon. À la fin de cette opération, l'atmosphère de l'enceinte est une nouvelle fois recyclée avant de débiter l'expérience.



## 2 DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL MIS EN ŒUVRE

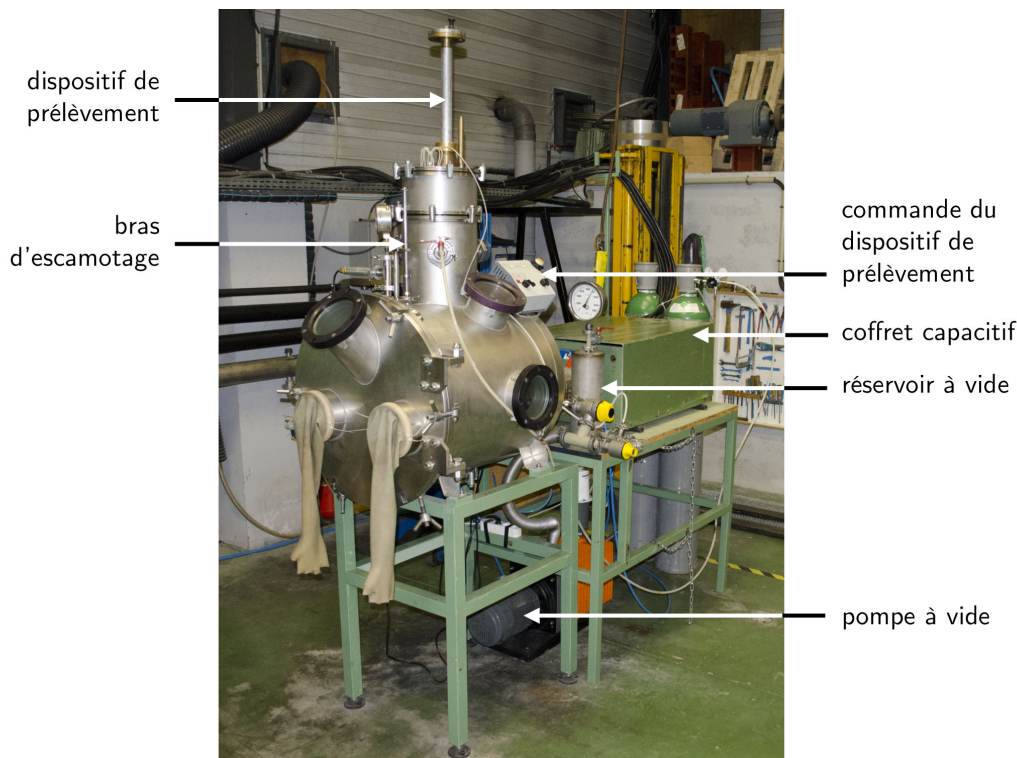
2.1 *Présentation du dispositif expérimental*

FIGURE III.5: Photographie de l'ensemble expérimental

Les expériences de transfert ont été réalisées dans l'installation présentée sur la figure III.5. Diverses contraintes ont rendu difficile sa mise au point :

- Pour s'affranchir de la présence d'eau ou d'oxygène, le réacteur est placé dans une enceinte permettant de travailler sous atmosphère inerte. Cette dernière doit être suffisamment étanche pour descendre à un vide primaire.
- La température dans l'enceinte ne doit pas excéder  $100^{\circ}\text{C}$  en cours d'expérience pour éviter l'endommagement des joints Viton<sup>®</sup> assurant son étanchéité.
- La présence du champ magnétique nous oblige à utiliser des matériaux réfractaires ou refroidis à proximité immédiate de la bobine d'induction.
- De nombreux passages étanches doivent être aménagés pour assurer le passage de l'instrumentation ou des amenées de courant et d'eau.
- Les cinétiques étant supposées rapides, les prélèvements doivent être réalisés le plus rapidement possible. Ceci suppose l'intégration du dispositif de prélèvement dans l'enceinte malgré l'espace réduit.

Le four à proprement parler est placé à l'intérieur d'une enceinte-boîte à gants en acier inoxydable 304L de 610 mm de diamètre extérieur et 670 mm de profondeur nous permettant de travailler sous atmosphère inerte. Cette enceinte est équipée de trois hublots de visualisation et de nombreux passages étanches utilisés pour les amenées de courant de l'inducteur, les thermocouples, le système d'escamotage du contacteur et le dispositif de prélèvement. Derrière l'enceinte, un coffret capacitif nécessaire au fonctionnement du four est relié d'une part à l'inducteur et d'autre part au générateur d'une puissance nominale de 100 kW. Le fonctionnement du générateur est décrit à la section [2.2](#).

Afin d'étudier les cinétiques de transfert des lanthanides de la phase saline vers la phase métallique, un contacteur liquide-liquide a spécifiquement été mis en place. Il permet de fondre séparément le mélange salin et l'alliage métallique qui, une fois liquides, sont mis en contact à un instant  $t_0$  donné. Pour mesurer les coefficients de transfert de masse, des prélèvements sont effectués dans chacune des phases à différents instants. Les échantillons sont ensuite analysés par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry) afin de déterminer les teneurs en cérium, néodyme ou samarium qu'ils contiennent ainsi que la quantité résiduelle de lithium dans l'antimoine. Le protocole de minéralisation des échantillons métalliques et salins est détaillé dans l'annexe [B](#).

Durant les expériences de transfert, quatre températures sont enregistrées au moyen de thermocouples chromel-alumel de type K protégés par des gaines en alumine. Ces thermocouples sont connectés à une centrale d'acquisition Fluke reliée à un PC. Deux de ces thermocouples sont dédiés à la mesure des températures du sel et du métal lors de leur fusion. Le troisième est plongé dans le bain lorsque les deux phases sont en contact. Le dernier thermocouple permet de surveiller la température de l'atmosphère dans l'enceinte.

L'intensité et la fréquence du courant circulant dans l'inducteur sont enregistrées via une sonde Rogowski PEM. Il s'agit d'un capteur inductif qui délivre une tension de même fréquence et proportionnelle à l'intensité du courant qui circule dans le fil qu'elle entoure. Cet instrument, placé autour d'une des amenées entre le coffret capacitif et l'enceinte, est relié au PC via une carte d'acquisition National Instrument. L'acquisition et le traitement du signal sont réalisés au moyen d'un programme LabView décrit en annexe [C](#). Cette interface permet également de piloter le générateur afin de moduler l'amplitude du courant circulant dans l'inducteur et donc celle du champ magnétique. Pour y parvenir, cet ordinateur est équipé d'une seconde carte National Instrument faisant office de générateur de fonction et dont la sortie est connectée au pupitre de commande du générateur.

La configuration du contacteur liquide-liquide dans l'enceinte est représentée respectivement avant et après contact sur les figures III.7a et III.7b. L'induction ne permettant qu'un chauffage très localisé, ce dispositif est situé au centre de la bobine constituée de six spires en cuivre refroidies par eau. Le contacteur est composé de deux creusets concentriques contenant chacun un des deux solvants. Le creuset intérieur de 60 mm de diamètre extérieur et 190 mm de hauteur renferme les deux lingots d'alliage antimoine-lithium élaborés selon le protocole décrit à la section 1.3. Le mélange de fluorures de lanthanides et de lithium est placé entre le creuset intérieur et le creuset extérieur de 100 mm de diamètre et 130 mm de hauteur. Ces deux creusets sont en graphite (grade ATJ) qui présente l'avantage d'être stable vis-à-vis du sel fondu et du métal liquide tout en étant suffisamment conducteur pour pouvoir être chauffé par induction. Ce dernier point est indispensable pour réaliser la fusion du sel dont la conductivité électrique est trop faible pour que des courants induits s'y développent (annexe A).

Chaque expérience dure environ trois heures et mettent en jeu un peu moins de 2 kg de métal et de sel à une température proche de 1000 °C. L'enceinte n'étant pas refroidie, un creuset froid est utilisé pour éviter que la température de l'atmosphère n'excède 90 °C. Placé entre l'inducteur et le contacteur, ce creuset en cuivre est, comme son nom l'indique, refroidi par circulation d'eau et permet d'absorber la majeure partie des rayonnements émis. Pour éviter d'écranter le champ magnétique, ce dispositif est divisé en 20 secteurs qui obligent les courants induits à se refermer au niveau de la paroi faisant face à la charge (figure III.6). Dans le cas où le contacteur venait à se briser, il sécuriserait également l'installation en recueillant les phases en fusion.

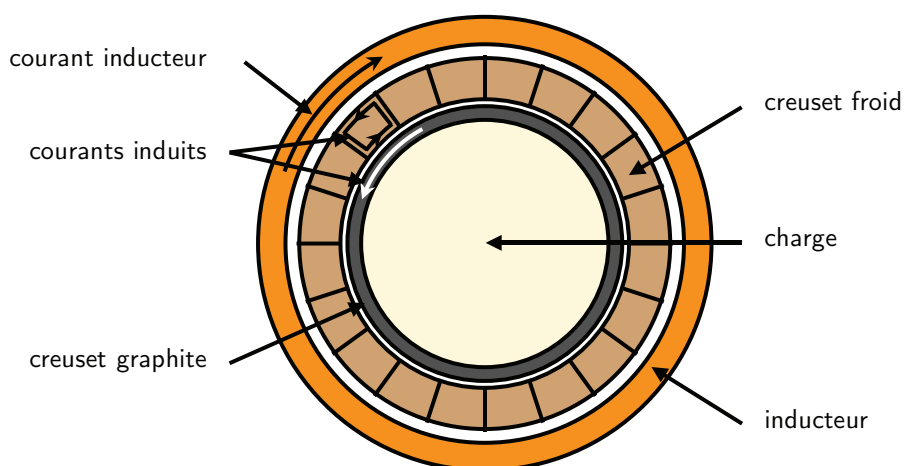
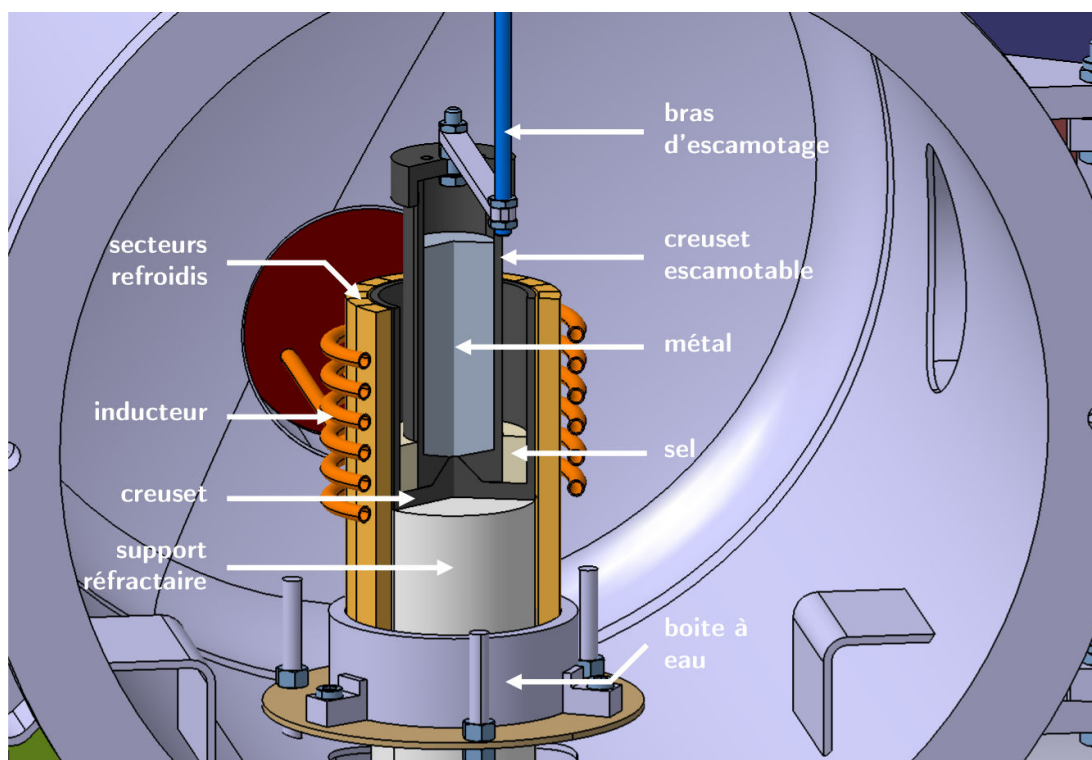
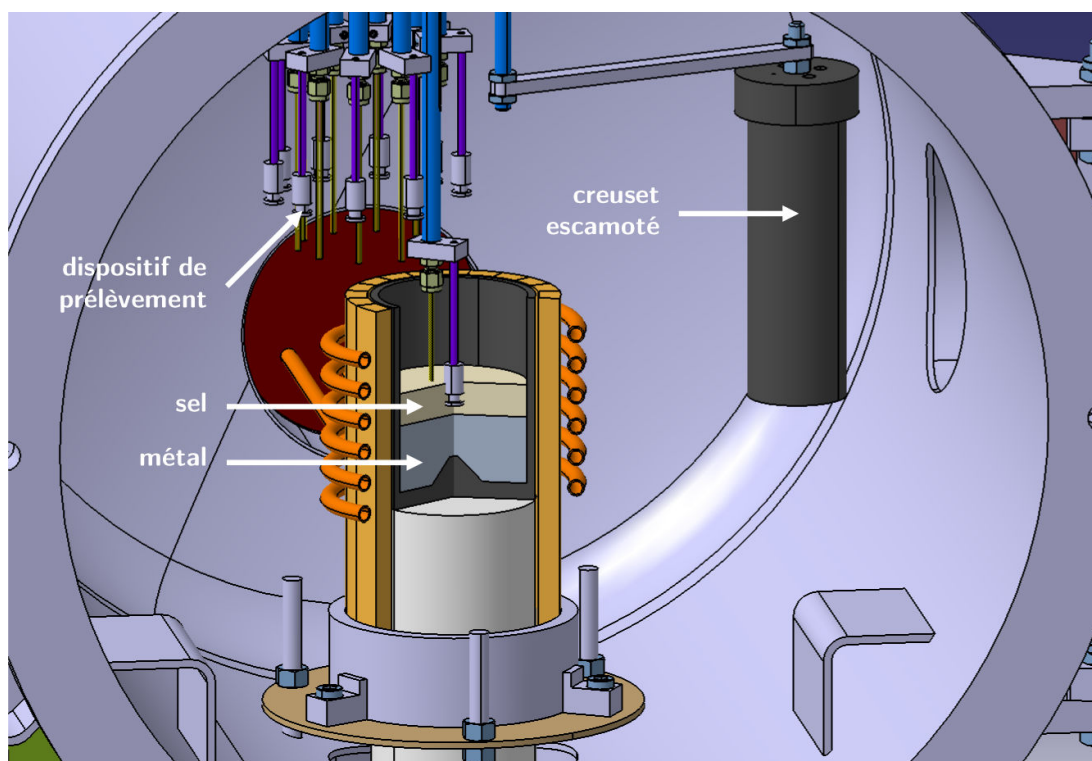


FIGURE III.6: Schéma de principe du fonctionnement d'un creuset froid



(a) Schéma du contacteur lors de la fusion du sel et du métal



(b) Schéma du contacteur après mise en contact des deux phases

FIGURE III.7: Représentation de l'intérieur de l'enceinte expérimentale

Lorsque les deux fluides sont fondus, un bras d'escamotage actionné manuellement depuis l'extérieur de l'enceinte permet de soulever le creuset intérieur. Ce creuset, percé d'un orifice de 6 mm de diamètre en son centre, laisse alors le métal liquide s'écouler sous le sel permettant la mise en contact des deux solvants. En outre, ce dispositif permet de retenir l'éventuelle peau d'oxyde surnageant à la surface de l'alliage métallique évitant ainsi la formation de couche passivante à l'interface sel-métal. Avant l'escamotage, la forme conique complémentaire des fonds des deux creusets assure le centrage et l'étanchéité du contacteur. Une fois vidangé, ce creuset est écarté du champ magnétique et le thermocouple permettant de relever la température du mélange est plongé dans le bain. Le dispositif de prélèvement, visible sur la figure III.8, est ensuite descendu au-dessus du creuset. Une fois en place, le premier prélèvement est immédiatement effectué.

Afin de réaliser la prise d'échantillons le plus rapidement possible après le contact des deux phases, le dispositif de prélèvement est intégré dans l'enceinte. Pour des raisons d'encombrement, il est maintenu en position haute durant la première phase de l'expérience de façon à ne pas gêner l'escamotage du creuset intérieur. Constitué de dix cannes de prélèvement en acier inoxydable de 12 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur montées sur un barillet en laiton, ce carrousel autorise la prise de vingt échantillons maximum par expérience (dix par phase). Il est piloté depuis l'extérieur de l'enceinte par l'intermédiaire d'un pupitre de contrôle et d'une manivelle permettant de sélectionner la tige de prélèvement (figure III.5).

L'échantillon métallique est recueilli en aspirant quelques grammes de métal liquide dans l'aiguille en quartz de 4 mm de diamètre extérieur et 2 mm de diamètre intérieur (figure III.9a). Cette technique présente l'avantage d'être peu intrusive. Un raccord fixé au bout de chaque canne de prélèvement maintient ces aiguilles longues de 11 cm en venant écraser deux bagues en Téflon<sup>®</sup> dessus. Ce raccord assure aussi l'étanchéité entre la canne et l'aiguille de prélèvement. Pour empêcher le métal liquide de remonter dans les tubes en acier inoxydable, un bouchon semi-perméable en limaille de fer est inséré en haut de chaque aiguille. Les échantillons salins sont prélevés en trempant une masse thermique en acier inoxydable de 10 mm de diamètre dans le sel (figure III.9b). Afin d'éviter que le sel cristallisé ne retombe dans le bain ou dans l'enceinte une fois ponctionné, une gorge a été usinée sur la partie inférieure du cylindre qui plonge dans le bain.

Chaque canne de prélèvement se termine par un chapeau en aluminium percé d'un trou de 2 mm de diamètre. La forme de ces chapeaux permet à une pièce d'entraînement (en jaune sur la figure III.8) de descendre les cannes dans le bain puis de les remonter au moyen d'un vérin pneumatique alimenté en argon. Cette pièce, percée de part en part, sert également à fermer le circuit



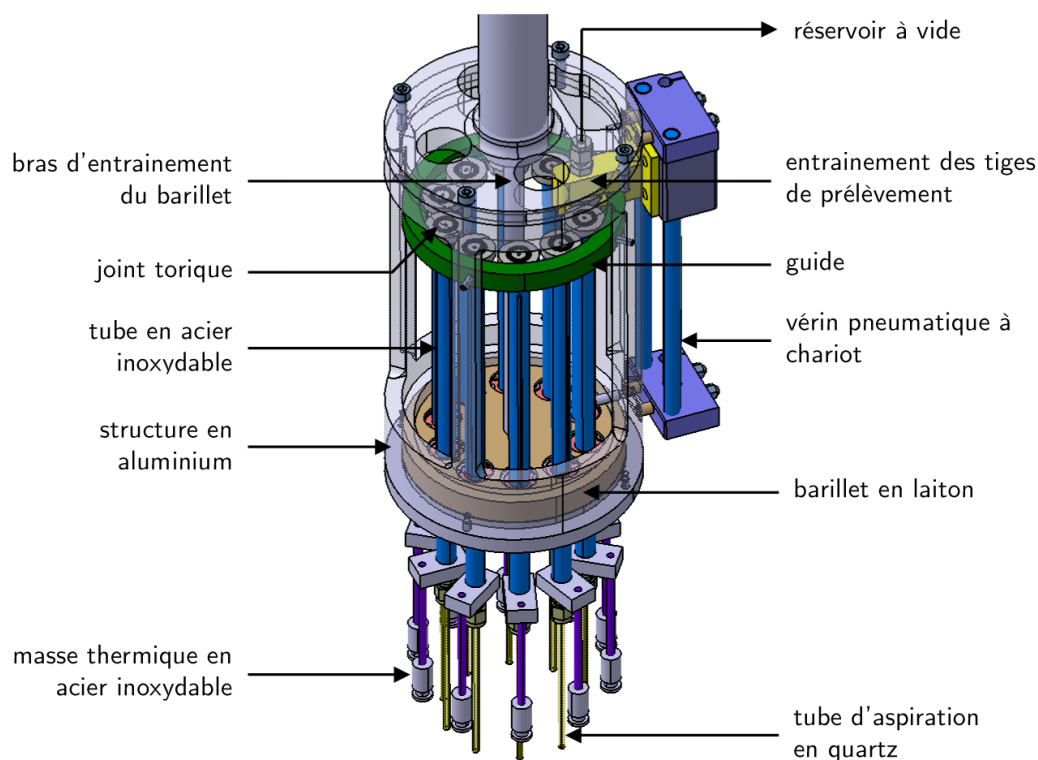
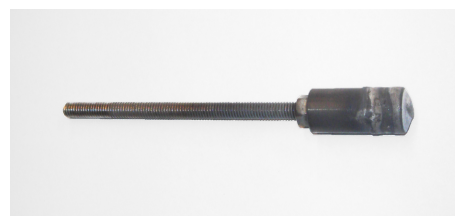


FIGURE III.8: Schéma du dispositif de prélèvement

d'aspiration du métal puisqu'un raccord fixé dessus est relié, via un flexible en Rilsan<sup>®</sup>, à un réservoir à vide situé à l'extérieur de l'enceinte. Lorsque la canne est descendue dans le bain, la pièce d'entraînement écrase le joint torique monté dans une gorge usinée sur la tête des tiges assurant l'étanchéité du système d'aspiration. Chaque tige est maintenue dans le carrousel au moyen d'un poussoir à bille situé dans le barillet en laiton. Un guide (en vert sur la figure III.8), sur lequel les chapeaux en aluminium s'appuient, évite aussi aux tiges de se déloger de leur position en cours d'expérience.



(a) Aiguille de prélèvement d'un échantillon métallique



(b) Masse thermique utilisée pour prélever un échantillon salin

FIGURE III.9: Photographies des prélèvements réalisés

## 2.2 Fonctionnement électrique du four à induction

La bobine d'induction est alimentée par un générateur à triode apériodique d'une puissance nominale  $P_n$  de 100 kW pour une tension efficace nominale  $U_n$  de 800 V. Une batterie de condensateur associée à un transformateur permet d'adapter l'impédance du générateur  $Z_g$  à celle du circuit inductif qui peut être vu comme un transformateur ; l'inducteur jouant le rôle de primaire alors que chaque secteur du creuset froid et la charge se comportent comme des secondaires en court-circuit. Chacun de ces éléments est caractérisé par une résistance et une inductance. L'ensemble du circuit, formé par les condensateurs de capacité  $C$ , l'inducteur, le creuset froid et la charge peut alors être modélisé par un circuit oscillant RLC possédant une résistance totale  $R_t$  et une inductance totale  $L_t$  (figure III.10).

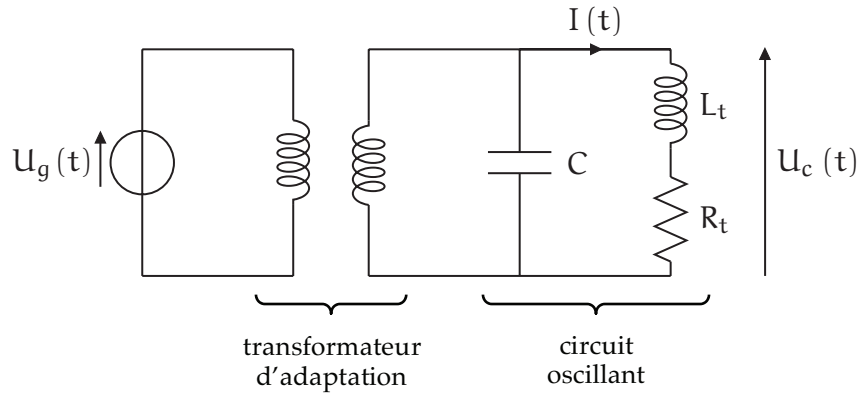


FIGURE III.10: Schéma électrique de l'installation –  $U_g$  tension délivrée par le générateur,  $U_c$  tension aux bornes de la capacité dans le circuit oscillant et  $I$  courant circulant dans la bobine d'induction

La fréquence du courant circulant dans l'inducteur est imposée par la résonance du circuit oscillant dont la pulsation propre  $\omega_1$  est donnée par

$$\omega_1 = \frac{1}{\sqrt{L_t C}} \quad (\text{III.8})$$

L'intensité du courant  $I$  est liée à la tension  $U_c$  par la relation

$$I = \frac{U_c}{R_t^2 + L_t^2 \omega_1^2} \quad (\text{III.9})$$

Dans le cas où la fréquence est suffisamment élevée, la chute de tension résistive peut être négligée devant la chute de tension inductive si bien que l'expression du courant peut être approximée par

$$I \approx \frac{U_c}{L_t^2 \omega_1^2} \quad (\text{III.10})$$

La puissance utile dissipée dans le circuit oscillant (i.e. dans l'inducteur, le creuset froid et la charge) s'écrit alors

$$P_u = R_t I^2 \quad (\text{III.11})$$

avec  $I$  intensité efficace du courant circulant dans le circuit oscillant.

Pour tirer le maximum de puissance du générateur, il convient de faire en sorte que l'impédance du circuit oscillant  $Z_c$  donnée par

$$Z_c = \frac{L_t}{R_t C} \quad (\text{III.12})$$

soit la plus proche de celle du générateur qui s'écrit

$$Z_g = \frac{U_n^2}{P_n} \quad (\text{III.13})$$

Au vu des spécifications du générateur utilisé, l'impédance du circuit oscillant doit être la plus proche possible de  $6.4 \Omega$ .

La résistance et l'impédance totale sont fixées par les dimensions de l'inducteur elles-mêmes imposées par l'application visée. On ne peut donc jouer que sur la capacité  $C$  et le rapport de transformation entre le générateur et le circuit oscillant pour adapter l'impédance de notre circuit oscillant. Ainsi, en notant  $n_1$  le nombre de spires au primaire (côté générateur) et  $n_2$  le nombre de spires au secondaire (côté circuit oscillant), l'impédance du circuit oscillant vue par le générateur s'écrit alors  $(n_1/n_2)^2 Z_c$ . Il ne faut toutefois pas oublier que le choix de la capacité fixe aussi la fréquence de travail qui est un paramètre déterminant pour le chauffage et le brassage électromagnétique.

Pour caractériser électriquement notre circuit inductif et choisir le rapport de transformation permettant la meilleure adaptation d'impédance, nous avons mesuré la résistance  $R_t$  et l'inductance  $L_t$  de notre circuit ; la capacité étant fixée à  $51.88 \mu\text{F}$ . Pour cela, nous utilisons un appareil développé par ERNST qui permet de charger les condensateurs en injectant une impulsion de tension dans le circuit et de mesurer l'amortissement de la tension  $U_c$  du circuit oscillant lors de la décharge du condensateur [Ern89].

En analysant le signal caractéristique obtenu (figure III.11), on peut déterminer la pulsation propre du circuit oscillant en mesurant la période entre deux oscillations et déduire l'inductance totale du circuit oscillant d'après l'équation III.8. La résistance totale est déterminée par la mesure de la constante de temps d'amortissement du circuit oscillant  $t_e$  définie par

$$t_e = \frac{2L_t}{R_t} \quad (\text{III.14})$$



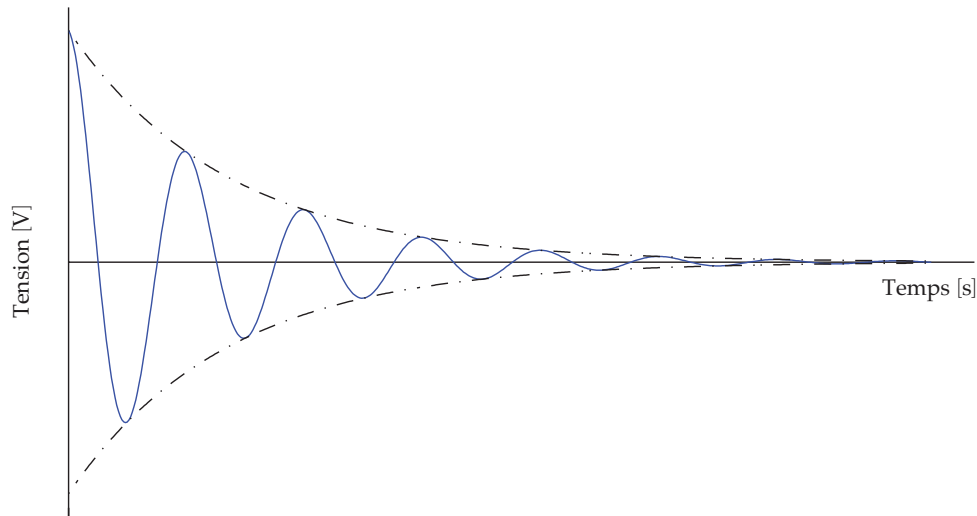


FIGURE III.11: Amortissement du signal dans le circuit oscillant

Les mesures des caractéristiques électriques du circuit oscillant ont tout d'abord été effectuées à vide avec la présence du creuset froid pour déterminer le rapport de transformation. Dans la mesure où la conductivité électrique des matériaux constituant l'induit varie avec la température, la résistance et l'inductance totale du circuit dépendent de la température mais aussi de la configuration géométrique de la charge. Les mesures ont donc été reconduites à chaud ( $950^{\circ}\text{C}$ ) dans la configuration où les deux fluides sont en contact. Les données obtenues sont regroupées dans la table III.5.

On constate que le choix de la capacité et du raccord de transformation nous assure une bonne adaptation d'impédance et une fréquence de travail supérieure à 10 kHz.

Fréquence – $f$	13 810 Hz
Capacité – $C$	51.88 $\mu\text{F}$
Inductance totale – $L_t$	2.56 $\mu\text{H}$
Résistance totale – $R_t$	57 m $\Omega$
Impédance du circuit oscillant – $Z_c$	0.8 $\Omega$
Rapport de transformation – $n_1/n_2$	9/3
Impédance du circuit oscillant vue par le générateur – $(n_1/n_2)^2 Z_c$	7.2 $\Omega$
Impédance du générateur – $Z_g$	6.4 $\Omega$

TABLE III.5: Grandeurs électriques du circuit oscillant mesurées à chaud ( $950^{\circ}\text{C}$ ) dans la configuration où les deux phases sont en contact

## 2.3 Calcul des fréquences propres d'oscillation de l'interface liquide-liquide

Pour optimiser les cinétiques des transferts de masse à l'interface sel-métal, nous avons cherché à moduler l'amplitude du champ magnétique de sorte à exciter les modes propres d'oscillation de l'interface entre les deux phases. Cette modulation d'amplitude est assurée par le pilotage du générateur via le PC d'acquisition. La réponse du générateur à la tension de commande utilisée pour piloter le générateur est détaillée dans l'annexe C.

PERRIER a vérifié que les fréquences propres théoriques étaient en accord avec les mesures qu'il a effectuées sur un bain de gallium de 84 mm de diamètre et 45 mm de hauteur en modulant l'amplitude du courant dans l'inducteur [Per03]. Il a ainsi observé les trois premiers modes de vibrations axisymétriques oscillant à  $2f_2$  (où  $f_2$  désigne la fréquence de modulation) ainsi que les cinq premiers modes axisymétriques oscillant à  $f_2$  (figure III.12).

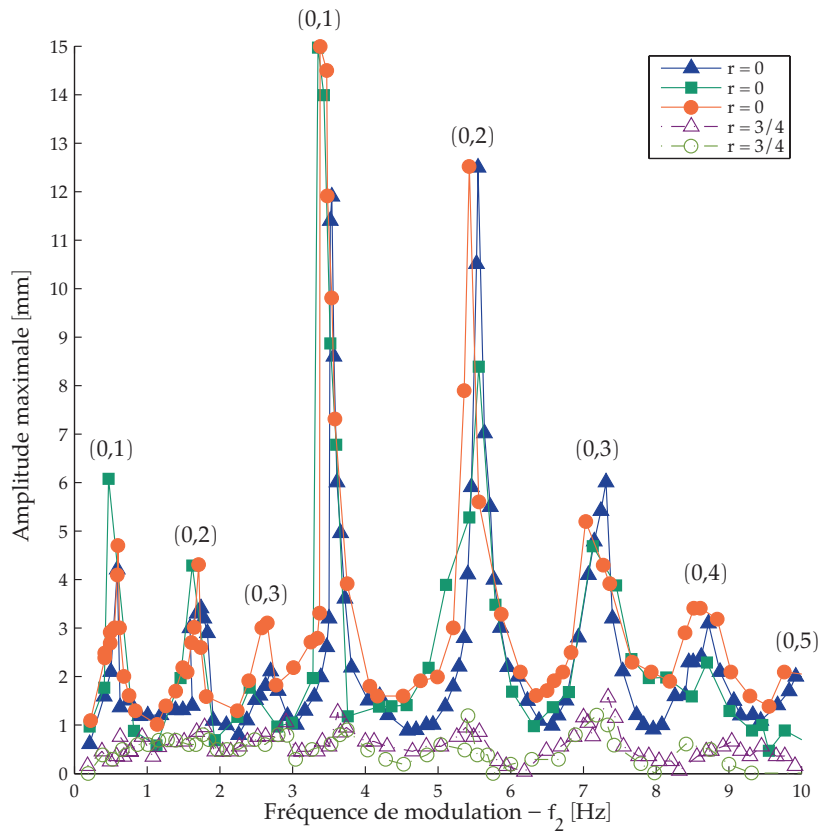


FIGURE III.12: Amplitudes maximales des déformations de la surface libre d'un bain de gallium pour différents modes  $(0,l)$  obtenues en modulant l'amplitude du courant inducteur – 0 est le nombre azimutal et  $l$  le nombre radial [Per03]

On constate que les amplitudes maximales des modes oscillant à  $2f_2$  sont plus petites que celles des modes oscillant à  $f_2$  puisque l'intensité des forces électromagnétiques pulsantes donnée par l'équation II.86 est proportionnelle à  $\alpha^2/2$  pour la partie oscillant à  $2f_2$  contre  $2\alpha$  pour celle oscillant à  $f_2$  où  $\alpha$  désigne le rapport de modulation compris entre 0 et 1. Par ailleurs, on remarque que l'amplitude du mode  $(0,l)$  décroît avec le nombre radial  $l$  témoignant de l'action croissante de la tension de surface puisque les pseudo longueurs d'onde diminuent avec  $l$ .

Pour optimiser les transferts de masse entre deux phases, il est nécessaire d'agiter l'interface le plus possible. Nous avons donc choisi de limiter l'étude de l'influence du mouvement de l'interface sur les transferts de masse en se concentrant sur le mode présentant la plus grande amplitude d'oscillation à savoir le mode  $(0,1)$ . Pour déterminer la fréquence de modulation permettant d'exciter ce mode, une analyse linéaire de stabilité nous permettant de calculer la ou les fréquence(s) propre(s) associée(s) à notre géométrie expérimentale a été entreprise (figure III.13) [Bou98].

Les calculs ont été conduits en admettant que l'interface sel-métal et la surface libre du sel sont initialement planes ; les hauteurs de métal et de sel sont respectivement notées  $h_m$  et  $h_s$  et le diamètre du bain  $a$ . Les deux fluides sont considérés incompressibles et leur viscosité est négligée. On suppose également que les amplitudes des déformations de l'interface  $\eta_i(r, \theta, t)$  et de la surface libre du sel  $\eta_{sl}(r, \theta, t)$  sont faibles devant les hauteurs  $h_m$  et  $h_s$ , si bien que la théorie des ondes irrotationnelles développée par LAMB peut être utilisée [Lam32].

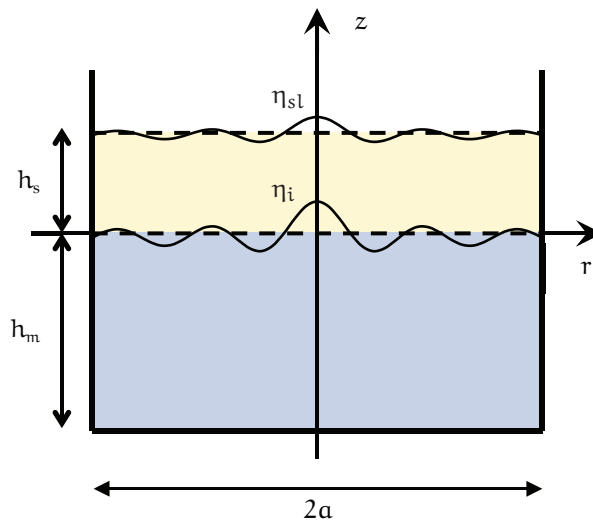


FIGURE III.13: Géométrie associée au calcul des fréquences propres d'oscillation de l'interface

Les écoulements étant considérés irrotationnels, il est commode d'introduire les potentiels de vitesse dans chaque fluide,  $\Phi_m(r, \theta, z, t)$  et  $\Phi_s(r, \theta, z, t)$ , définis à partir des champs de vitesse dans le métal  $\mathbf{u}_m$  et le sel  $\mathbf{u}_s$  par

$$\mathbf{u}_m = \nabla \Phi_m \quad (\text{III.15})$$

$$\mathbf{u}_s = \nabla \Phi_s \quad (\text{III.16})$$

Dans le cadre des hypothèses déjà évoquées, la dynamique des deux fluides est régie par les équations d'Euler linéarisées qui, associées aux équations de continuité dans chacun des fluides, conduisent au système suivant

$$\nabla^2 \Phi_m = 0 \quad (\text{III.17})$$

$$\frac{\partial \mathbf{u}_m}{\partial t} = -\nabla p_m^* \quad (\text{III.18})$$

$$\nabla^2 \Phi_s = 0 \quad (\text{III.19})$$

$$\frac{\partial \mathbf{u}_s}{\partial t} = -\nabla p_s^* \quad (\text{III.20})$$

avec  $p_m^*$  et  $p_s^*$  les pressions motrices dans le métal et le sel.

En utilisant une condition limite de vitesse nulle au fond du creuset et de glissement sur les parois, l'intégration de l'équation de continuité dans le métal et dans le sel conduit à l'écriture suivante des potentiels de vitesse

$$\Phi_m(r, \theta, z, t) = \sum_{k=0}^{+\infty} \sum_{l=1}^{+\infty} \hat{\Phi}_m(t) J_k(\lambda_{kl} r) \frac{\cosh(\lambda_{kl}(z + h_m))}{\lambda_{kl} \sinh(\lambda_{kl} h_s)} \cos(k\theta) \quad (\text{III.21})$$

$$\begin{aligned} \Phi_s(r, \theta, z, t) = \sum_{k=0}^{+\infty} \sum_{l=1}^{+\infty} \hat{\Phi}_s(t) J_k(\lambda_{kl} r) \\ \left( \mathcal{A} \cosh(\lambda_{kl} z) + \frac{1}{\lambda_{kl}} \sinh(\lambda_{kl}) \right) \cos(k\theta) \end{aligned} \quad (\text{III.22})$$

où  $J_k$  désigne la fonction de Bessel de première espèce d'ordre  $k$ ,  $\lambda_{kl} a$  le  $l$ -ième zéro de la fonction de  $J'_k(r)$  et  $\mathcal{A}$  une constante déduite de l'écriture des conditions limites et qui est solution de l'équation

$$\begin{aligned} \mathcal{A}^2 + \frac{1}{\lambda_{kl}} \left[ \frac{1 + \frac{\rho_m g_1}{\rho_s g_2}}{\tanh(\lambda_{kl} h_s)} - \frac{\rho_m}{\rho_s} \frac{1}{\tanh(\lambda_{kl} h_m)} \right] \mathcal{A} \\ + \frac{1}{\lambda_{kl}^2} \frac{\rho_m}{\rho_s} \left[ \frac{g_1}{g_2} - \frac{1}{\tanh(\lambda_{kl} h_m) \tanh(\lambda_{kl} h_s)} \right] = 0 \end{aligned} \quad (\text{III.23})$$

avec  $g_1$  et  $g_2$  deux constantes faisant intervenir les masses volumiques du métal  $\rho_m$  et du sel  $\rho_s$  ainsi que sa tension de surface du sel  $\gamma_s$  et celle de

l'interface sel-métal  $\gamma_{m/s}$  évaluée par  $\gamma_{m/s} = \gamma_m - \gamma_s$

$$g_1 = g \left( 1 - \frac{\rho_s}{\rho_m} + \frac{\gamma_{m/s} \lambda_{kl}^2}{\rho_m g} \right) \quad (\text{III.24})$$

$$g_2 = g \left( 1 + \frac{\gamma_s \lambda_{kl}^2}{\rho_s g} \right) \quad (\text{III.25})$$

L'intégration des équations d'Euler linéarisées (éq. III.18 et III.20) conduit à deux équations de Bernouilli qui s'écrivent à l'interface entre les deux fluides (équation III.26) et à la surface libre du sel (équation III.27)

$$\rho_m \left. \frac{\partial \Phi_m}{\partial t} \right|_i + (\rho_m - \rho_s) g \eta_i - \gamma_{m/s} \nabla_S^2 \eta_i = \rho_s \left. \frac{\partial \Phi_s}{\partial t} \right|_i \quad (\text{III.26})$$

$$\rho_s \left. \frac{\partial \Phi_s}{\partial t} \right|_{sl} + \rho_s g \eta_{sl} - \gamma_s \nabla_S^2 \eta_{sl} = 0 \quad (\text{III.27})$$

En décomposant  $\eta_i$  et  $\eta_{sl}$  en série de Fourier-Bessel, on obtient finalement l'expression des déformations de l'interface sel-métal et de la surface libre

$$\eta_i(r, \theta, t) = \sum_{k=0}^{+\infty} \sum_{l=1}^{+\infty} \hat{\eta}_i^\circ \cos(\omega_{kl} t) J_k(\lambda_{kl} r) \cos(k\theta) \quad (\text{III.28})$$

$$\eta_{sl}(r, \theta, t) = \sum_{k=0}^{+\infty} \sum_{l=1}^{+\infty} \hat{\eta}_i^\circ \cos(\omega_{kl} t) \left( \mathcal{A} \lambda_{kl}^2 \sinh(\lambda_{kl} h_s) + \cosh(\lambda_{kl} h_s) \right) J_k(\lambda_{kl} r) \cos(k\theta) \quad (\text{III.29})$$

où  $\hat{\eta}_i^\circ$  est l'amplitude de la déformation de l'interface et  $\omega_{kl}$  la pulsation propre du mode  $(k, l)$  donnée par

$$\omega_{kl}^2 = \frac{1 - \frac{\rho_s}{\rho_m} + \frac{\gamma_{m/s} \lambda_{kl}}{\rho_m g}}{\frac{1}{g \lambda_{kl} \tanh(\lambda_{kl} h_m)} - \frac{\rho_s \mathcal{A}}{\rho_m g}} \quad (\text{III.30})$$

L'équation III.23 admettant deux racines, il existe deux pulsations propres pour chaque mode  $(k, l)$ .

En utilisant les propriétés physiques du fluorure de lithium et de l'antimoine à 950 °C regroupées dans les tables A.1 et A.2 en annexe A et les dimensions de notre système, à savoir  $a = 45$  mm,  $h_m = 40$  mm et  $h_s = 20$  mm,

le nombre d'onde du premier mode axisymétrique correspondant à  $k = 0$  et  $l = 1$ , est  $85.15 \text{ m}^{-1}$  et les fréquences propres correspondantes sont  $\omega_{01,1} = 3.41 \text{ Hz}$  et  $\omega_{01,2} = 4.77 \text{ Hz}$ .

Il est très difficile de mesurer expérimentalement les amplitudes des oscillations de l'interface en utilisant une pointe de contact comme l'a fait PERRIER sur le pot de gallium (figure III.12) du fait des températures très élevées. Cependant, il a montré qu'il est possible de détecter la résonance d'une surface libre sans contact en mesurant la fréquence du courant circulant dans l'inducteur. Lorsque l'interface se déforme, l'inductance  $L_t$  et la résistance  $R_t$  du circuit oscillant sont légèrement modifiées ce qui engendre de faibles variations de la fréquence  $f_1$  du courant d'après l'équation III.8. Pour vérifier que les fréquences calculées correspondent effectivement aux fréquences propres de l'interface sel-métal, nous avons employé cette procédure [Cou11].

La figure III.14 représente les variations  $\Delta f_1$  de la fréquence  $f_1$  autour de sa valeur moyenne en fonction de la fréquence de modulation  $f_2$ . On observe deux pics autour de 3.45 et 4.75 Hz correspondants au mode (0,1) en accord avec les résultats précédents. Nous avons également pu vérifier qualitativement que ces fréquences correspondent au premier mode de résonance en visualisant la surface libre du sel et l'interface sel-métal. On remarque aussi que l'amplitude des variations de la fréquence propre est plus importante à 3.45 Hz qu'à 4.75 Hz. Nous avons donc utilisé cette fréquence de modulation dans la suite de nos investigations.

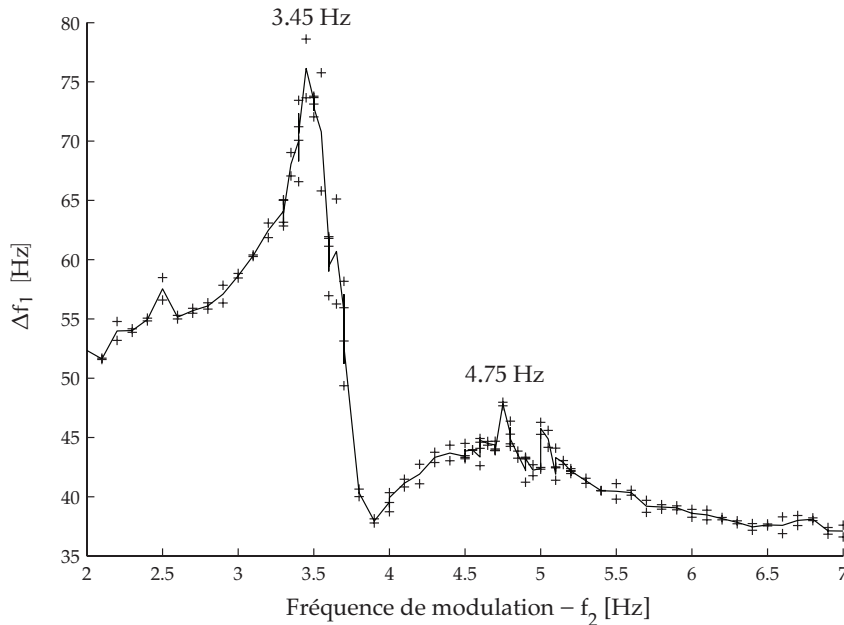


FIGURE III.14: Évolution de l'amplitude des variations de la fréquence du courant  $f_1$  avec la fréquence de modulation  $f_2$

## 3 RÉSULTATS OBTENUS

Afin de valider le protocole expérimental mis en place, nous avons réalisé deux expériences de reproductibilité avec du cérium dans un premier temps. Lors de ces essais, la configuration géométrique du four était un peu différente de celle des expériences suivantes : le haut de l'inducteur était aligné sur le haut du creuset froid et du creuset extérieur (figure III.15a). Par la suite, l'inducteur a été descendu de 27 mm de sorte à le centrer sur l'interface liquide-liquide pour optimiser le couplage électromagnétique. L'extraction du cérium, du néodyme et du samarium seuls puis leur co-extraction ont été étudiées sur cette seconde configuration (figure III.15b).

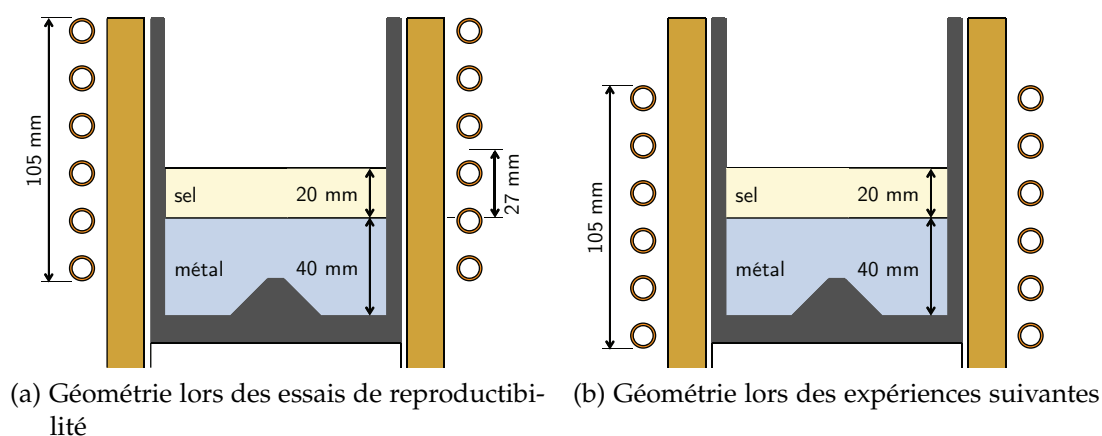


FIGURE III.15: Géométries expérimentales testées

## 3.1 Expériences de reproductibilité

Les deux premiers essais (#1 et #2) consistent à extraire le cérium d'un sel  $\text{LiF}-\text{CeF}_3$  à 2 mol % sur une nappe  $\text{Li}-\text{Sb}$  à 10 mol %. Pour valider le protocole expérimental mis en place, les deux expériences ont été menées dans les mêmes conditions. Les quantités de sel et de métal mises en jeu sont respectivement  $m_s \approx 230 \text{ g}$  et  $m_m \approx 1600 \text{ g}$ .

La fusion des deux phases dure environ 45 min. Durant cette étape, l'intensité du courant est progressivement augmentée jusqu'à une valeur d'environ  $500 \text{ A}_{\text{rms}}$  (figure III.16). La mise en contact des deux solvants est facilement identifiable sur le thermogramme associé (figure III.17) ainsi que sur la courbe de fréquence du courant qui varie brusquement suite au changement d'inductance totale du circuit oscillant consécutif à l'escamotage du creuset intérieur.

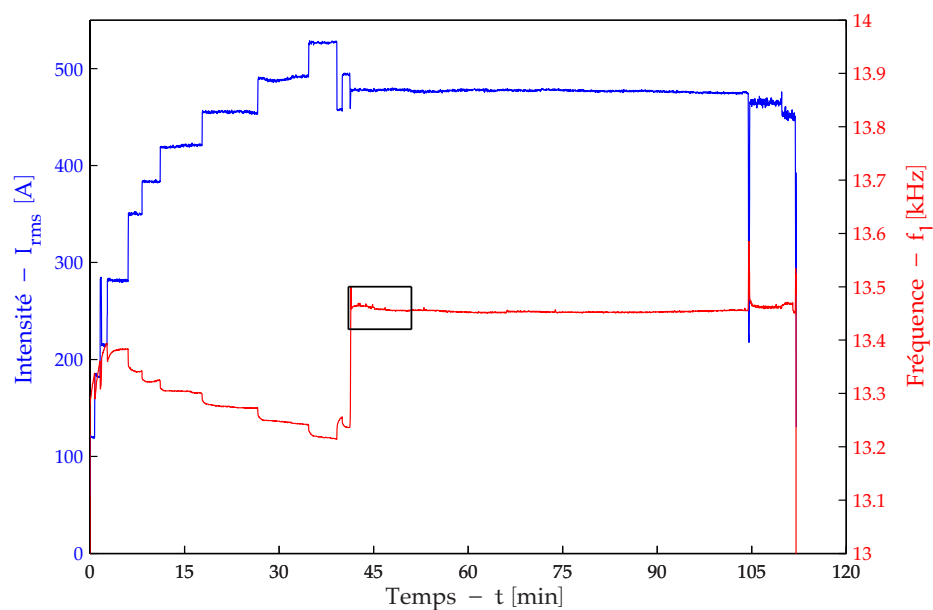


FIGURE III.16: Évolution de l'intensité efficace et de la fréquence du courant au cours de l'essai #2

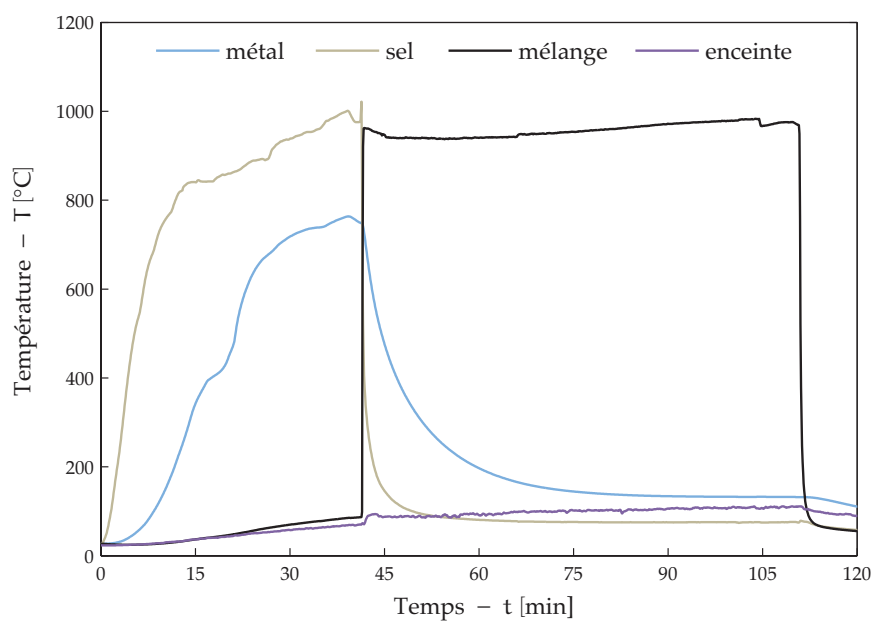


FIGURE III.17: Évolution des températures au cours de l'essai #2



L'instant à partir duquel le creuset intérieur est soulevé pour mettre en contact les phases est pris comme référence de temps pour l'étude cinétique. Cette étape dure entre 15 et 30 s. Il faut compter autant de temps pour descendre le carrousel au-dessus du bain si bien que le premier prélèvement est généralement effectué dans la première minute qui suit le début de l'escamotage du creuset. Les temps de prélèvement sont relevés au moyen du même programme que celui permettant l'acquisition du courant. Il est aussi possible de repérer très précisément le moment où les tiges plongent dans le bain puisqu'il s'accompagne d'une variation de fréquence du courant de quelques hertz comme on peut le voir sur la figure III.18.

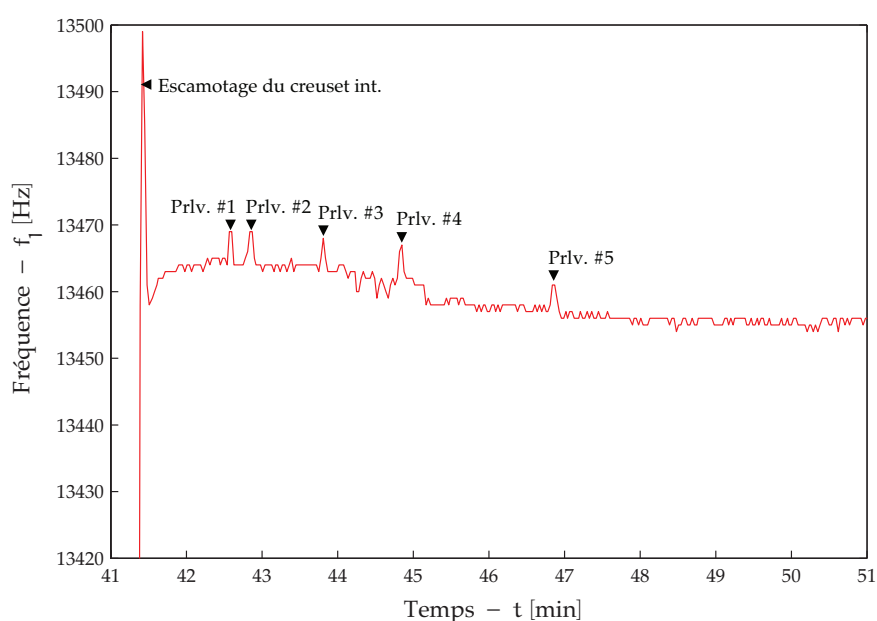


FIGURE III.18: Zoom sur l'encadré de la figure III.16

Les prélèvements réalisés sont analysés par ICP suivant le protocole décrit en annexe B. L'évolution des concentrations de cérium et de lithium (exprimées en  $\text{mg g}^{-1}$ ) dans la phase métallique pour chacun des essais est présentée sur les figures III.19a et III.19b; les données sont regroupées en annexe dans les tables B.2 et B.3.

Les résultats des deux essais sont concluants. Pour chacune des expériences, les cinétiques sont très rapides puisqu'il faut moins de 10 min pour que les concentrations de cérium et de lithium se stabilisent. On remarque aussi que les concentrations de cérium s'établissent dans les deux cas autour de  $8 \text{ mg g}^{-1}$ . Ces teneurs conduisent à un facteur d'extraction de l'ordre de 60 % légèrement inférieur aux calculs prévisionnels présentés dans la section 1.2 qui prévoient l'extraction d'environ 70 % du cérium à  $950^\circ\text{C}$ .

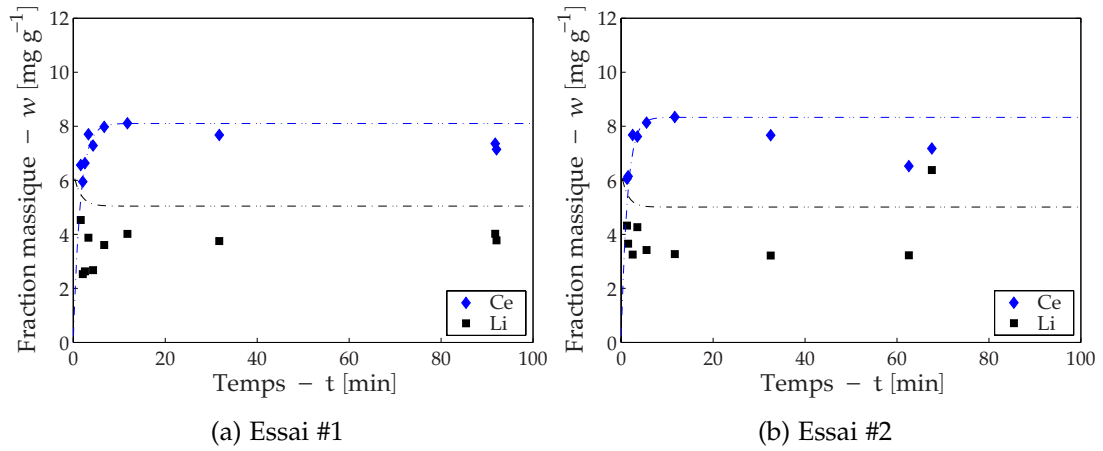


FIGURE III.19: Évolution des fractions massiques de Ce et de Li dans l'antimoine lors des essais de reproductibilité

À partir de la régression (représentée en pointillés bleus sur les figures III.19a et III.19b) effectuée sur les fractions massiques de cérium  $w_{\text{Ce}}$ , et de la concentration initiale de lithium dans l'alliage métallique, il est possible de déterminer l'évolution de la concentration de l'agent réducteur dans l'antimoine en écrivant le bilan de masse issu de l'équation d'oxydo-réduction (courbe en pointillés noirs). On constate que les teneurs en lithium mesurées sont inférieures à celles déduites. Cette perte de lithium provient probablement de l'oxydation parasite du lithium au cours de l'élaboration de l'alliage ou pendant l'expérience même de transfert. Cette hypothèse est appuyée par le fait que l'on retrouve toujours un peu d'oxyde dans le creuset intérieur à la fin de l'expérience. Malgré cette légère perte de réducteur, le cérium demeure néanmoins le réactif limitant de la réaction d'extraction puisque le lithium est largement en excès.

Les constantes de transfert de masse  $k_m$  peuvent être déduites du modèle de la double couche décrit à la section 2.2.1, puisque d'après l'équation II.50

$$\ln \left( 1 - \frac{w_M}{w_M^{\text{eq}}} \right) = -\frac{t}{t_m}$$

Pour chacune des expériences, les logarithmes sont tracés sur les figures III.20a et III.20b. La pente des courbes nous permet de déterminer la constante de temps  $t_m$  de l'extraction et d'en déduire la constante de transfert de masse donnée par l'équation II.49.

$$t_m = \frac{V_m}{k_m S}$$

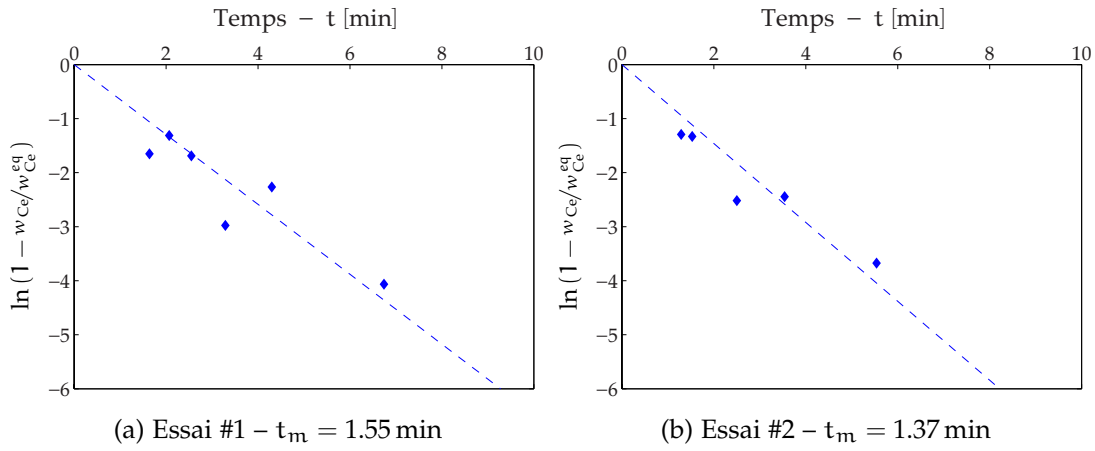


FIGURE III.20: Détermination des temps caractéristiques d'extraction lors des essais de reproductibilité

Dans les deux cas, les constantes de temps  $t_m$  sont établies sur les cinq ou six premiers points qui s'alignent autour d'une droite passant par l'origine. Les valeurs obtenues sont regroupées dans la table III.6 qui comprend également les constantes de transfert de masse  $k_m$  déduites. Le volume de métal considéré correspond aux 1600 g d'antimoine mis en jeu soit  $V_m = 245.5 \text{ cm}^3$  et l'aire interfaciale est calculée sans prendre en compte sa déformation statique sous l'effet de la pression électromagnétique afin de faciliter la comparaison avec le cas où l'interface est agitée. En l'absence d'agitation, l'aire de l'interface est  $S = 63.6 \text{ cm}^2$ .

Les résultats obtenus attestent de la cinétique élevée des transferts puisque les temps caractéristiques  $t_m$  sont inférieurs à 2 min. Les constantes de transfert de masse obtenues sont très proches puisqu'elles valent respectivement  $4.16 \pm 0.03 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$  et de  $4.70 \pm 0.04 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$  pour l'essai #1 et #2. Ces résultats confirment la reproductibilité des expériences et valident le protocole expérimental adopté.

Expérience	$t_m$ [min]	$k_m$ [ $\text{m s}^{-1}$ ]
1	$1.55 \pm 0.01$	$4.16 \pm 0.03 \cdot 10^{-4}$
2	$1.37 \pm 0.01$	$4.70 \pm 0.04 \cdot 10^{-4}$

TABLE III.6: Temps caractéristiques et coefficients cinétiques obtenus lors des essais de reproductibilité

## 3.2 Extraction du cérium

L'extraction du cérium a été étudiée dans la configuration décrite sur la figure III.15b. La composition initiale du sel de l'alliage métallique demeure inchangée ( $\text{LiF}-\text{CeF}_3$  2 mol % et  $\text{Li}-\text{Sb}$  10 mol %). Deux expériences menées avec (expérience #A) et sans modulation (expérience #B) nous ont permis d'évaluer l'influence de l'agitation de l'interface sur les cinétiques de transfert.

À la fin de chaque expérience, les lingots ont été découpés (figure III.21) et analysés au microscope optique à balayage (MEB) (figure III.22). Contrairement à ce qui a pu être observé dans certains cas par LEMORT ou PERRIER, on ne distingue pas d'inclusion métallique dans le sel provenant de la réduction à distance du cérium qui peut se produire lorsqu'une couche d'oxyde se forme à l'interface [Lem97]; cela témoigne d'un brassage efficace.

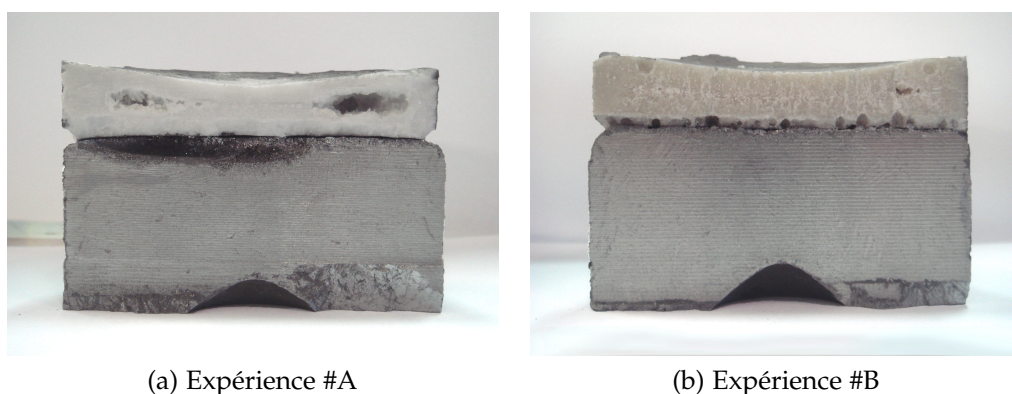


FIGURE III.21: Photographies d'une coupe verticale du lingot obtenu lors des expériences #A et #B

Des échantillons du lingot final solidifié ont été découpés puis enrobés pour être polis à l'aide d'une solution diamantée allant jusqu'à une granulométrie de  $1\text{ }\mu\text{m}$  de sorte à pouvoir réaliser des images en électrons rétrodiffusés – ou BSD (BackScattered electron Detector) – permettant d'obtenir un contraste de phase. Les échantillons sont ensuite métallisés en déposant un film d'une dizaine de nanomètres de carbone à la surface de l'échantillon permettant d'éviter l'accumulation de charges sur l'échantillon soumis au faisceau d'électron. Les échantillons ont été analysés au moyen du microscope LEO S440 équipé d'un analyseur EDAX accessible en libre service au CMTC (Consortium des Moyens Technologiques Communs) de Grenoble INP.

Les micrographies obtenues des échantillons salins (figure III.22a) et métalliques (figure III.22b) nous permettent de vérifier quantitativement si l'extraction a lieu. Sur chacun des clichés on observe deux phases distinctes. Les

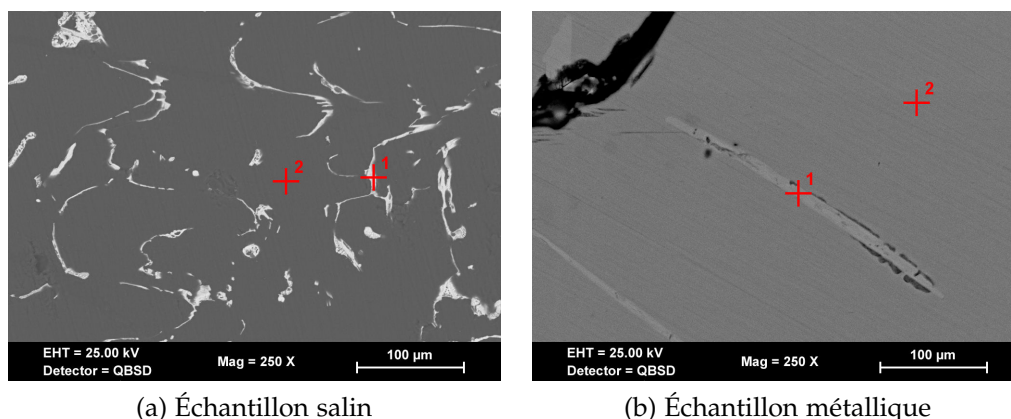
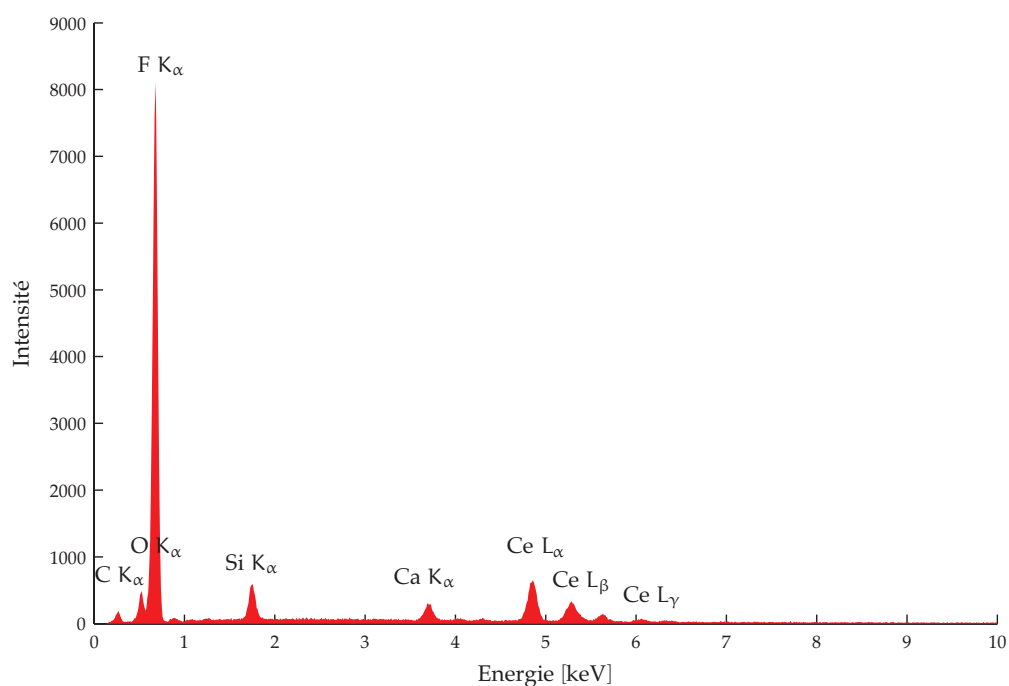


FIGURE III.22: Micrographies BSD d'échantillons issus de l'expérience #A

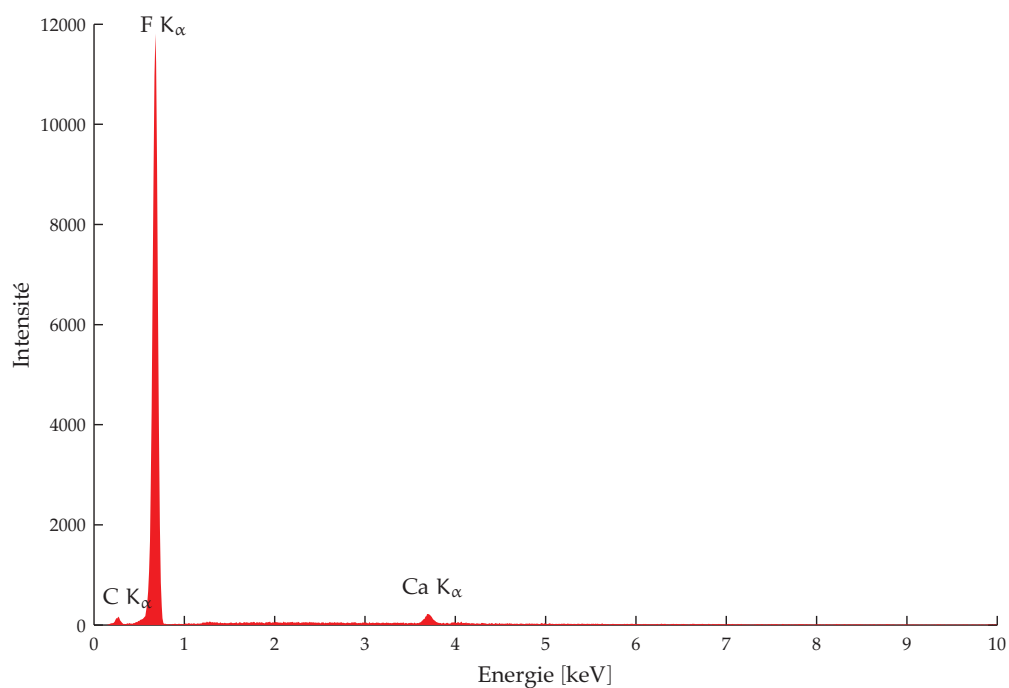
zones les plus claires de l'image de l'échantillon salin sont plus denses que le reste de la matrice ; elles contiennent probablement du fluorure de cérium. De la même façon, on distingue des aiguilles dans la phase métallique certainement composées de cérium. Ces hypothèses ont été confirmées par les analyses EDS (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy) de chacune des phases des échantillons métalliques et salins présentées sur les figures III.23 et III.24.

On constate sur la figure III.23a correspondant à l'analyse de la zone claire du sel que cette phase est un mélange de fluorure de lithium et de cérium (pointé d'analyse 1). Il faut toutefois noter que la raie  $K_{\alpha}$  du lithium n'est pas décelable par le détecteur semi-conducteur Si(Li) utilisé puisque son énergie est trop faible (0.053 keV). L'intensité du pic du fluor nous permet cependant d'affirmer que cette phase contient du LiF. Ce spectre révèle aussi la présence d'oxygène et de silicium que l'on ne retrouve pas ailleurs dans la matrice saline (figure III.23b). Cette contamination ne peut provenir que des tubes en quartz utilisés pour réaliser les prélèvements métalliques et qui sont attaqués par le sel malgré leur temps de séjour inférieur à 5 s dans le bain. L'autre phase observable sur la figure III.22a ne contient que du fluorure de lithium et quelques traces de calcium probablement présent sous forme de fluorure de calcium (II)  $\text{CaF}_2$  ; le sel étant vendu pur à 98 %. En revanche, on ne trouve pas d'oxygène dans cette phase ce qui atteste de la bonne déshydratation du fluorure de lithium.

Le spectre du pointé d'analyse 1 réalisé sur l'échantillon métallique (figure III.24a) confirme également la présence de cérium en solution solide dans la zone la plus claire alors que l'autre phase (pointé d'analyse 2 sur la figure III.22b) n'est constituée que d'antimoine et vraisemblablement de lithium (figure III.24a). On note également sur ces deux spectres la présence d'oxygène en faible quantité dans ces échantillons. Il est cependant difficile

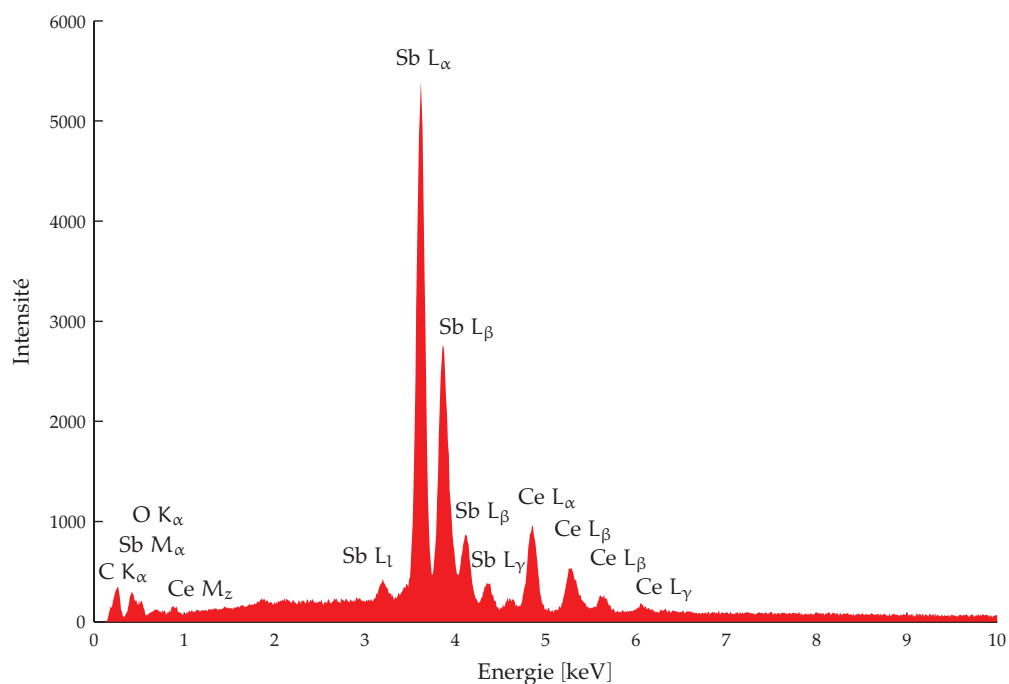


(a) Pointé d'analyse 1 (phase claire) – figure [III.22a](#)

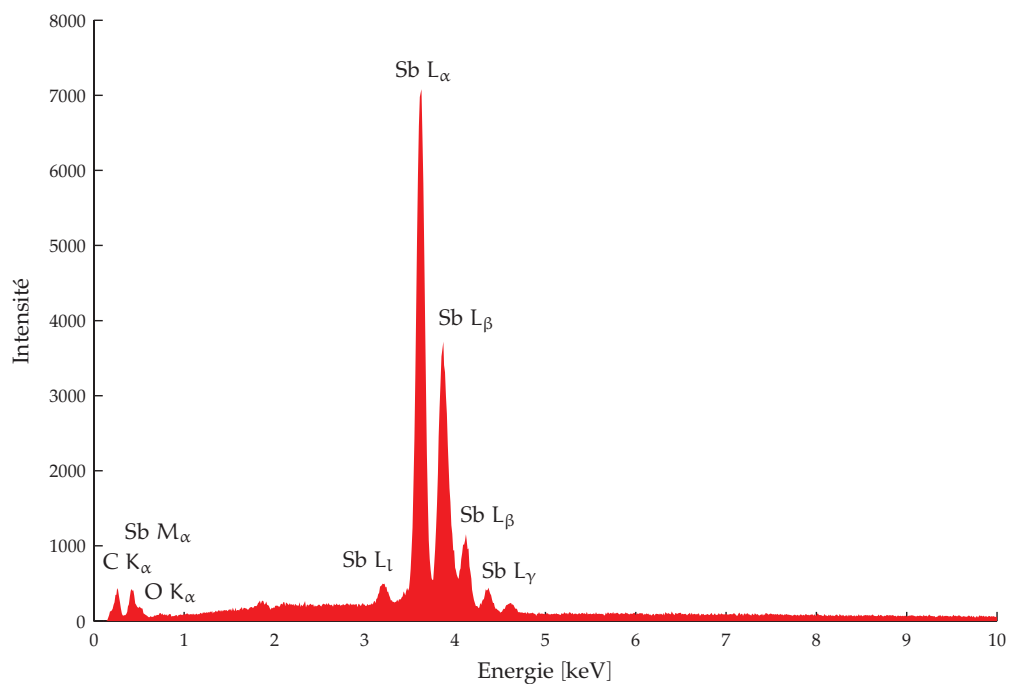


(b) Pointé d'analyse 2 (phase sombre) – figure [III.22a](#)

FIGURE III.23: Analyses EDS d'un échantillon salin de l'expérience #A



(a) Pointé d'analyse 1 (phase claire) – figure III.22b



(b) Pointé d'analyse 2 (phase sombre) – figure III.22b

FIGURE III.24: Analyses EDS d'un échantillon métallique de l'expérience #A

de déterminer s'il s'agit d'une simple oxydation de surface qui peut se produire lors du polissage ou de l'entreposage des échantillons à l'air libre ou de la présence d'oxyde dans l'alliage puisque seul un volume d'environ  $1\text{ }\mu\text{m}^3$  est analysé par cette technique.

Huit échantillons métalliques ont été prélevés pendant l'expérience #A contre dix lors de l'expérience #B dans laquelle l'intensité du courant inducteur a été modulée. Les paramètres utilisés sont donnés en annexe B. Les figures III.25a et III.25b représentent l'évolution des concentrations de cérium et de lithium dans la phase métallique en fonction du temps. La température durant ces deux extractions est de l'ordre de  $930\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Les données sont regroupées dans les tableaux B.4 et B.5.

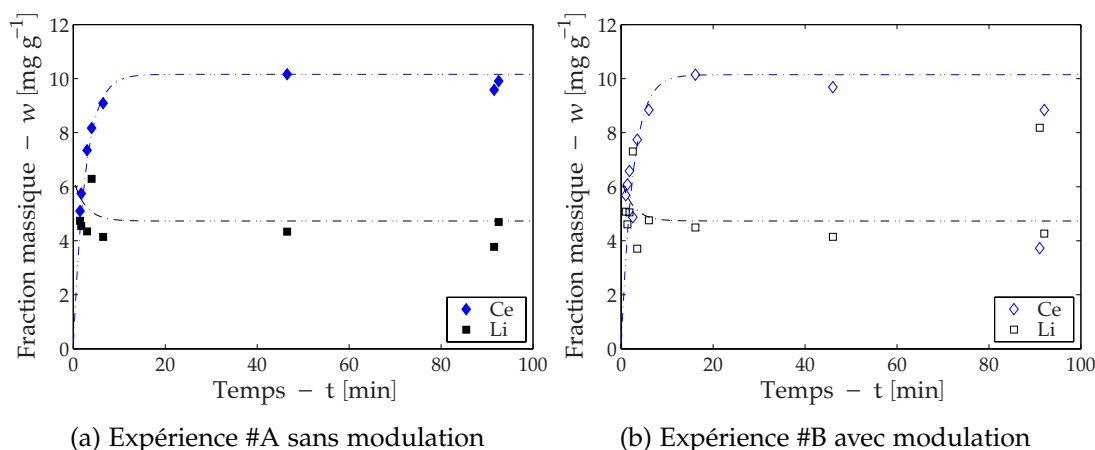


FIGURE III.25: Évolution des fractions massiques de Ce et de Li dans l'antimoine lors des expériences d'extraction du cérium – expériences #A et #B

Dans les deux expériences, les tendances des courbes de concentrations de cérium et de lithium sont similaires. Comme lors des essais de reproductibilité, on observe une diminution des concentrations en cérium dans l'alliage métallique en fin d'expérience. Au vu des analyses quantitatives présentées plus haut, ce phénomène peut être expliqué par l'oxydation du cérium extrait dans la phase métallique par les oxydes introduits dans le sel lorsque les aiguilles de prélèvement en quartz sont plongées dans le bain. Nous n'avons cependant pas trouvé d'autres matériaux satisfaisants pour remplacer le quartz de ces tubes de prélèvement qui doivent pouvoir être brisés pour récupérer l'échantillon métallique. Un essai a été réalisé avec des tubes en alumine qui n'ont pas supporté le choc thermique lorsqu'ils ont été plongés dans le bain.



En se basant sur la quantité maximale de cérium dans l'antimoine, on estime que 75 % du lanthanide initialement présent dans le sel est extrait au cours de ces expériences. Ce rendement d'extraction est supérieur à celui mesuré au cours des deux premières expériences de reproductibilité. On l'explique par les raisons suivantes :

- Lors des expériences #A et #B, la température est inférieure à celle des deux premiers essais.
- Les concentrations en lithium attendues sont plus proches des points expérimentaux ce qui nous permet d'en conclure que plus de lithium est disponible pour la réaction.

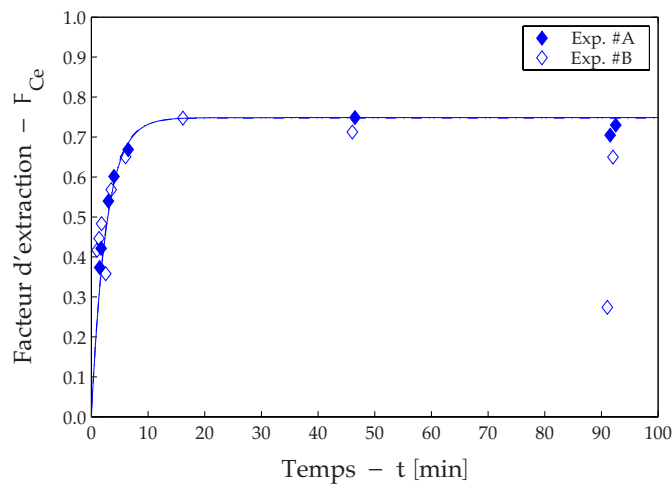


FIGURE III.26: Facteur d'extraction du cérium en fonction du temps – expériences #A et #B

La comparaison des deux expériences fait apparaître des rendements et des cinétiques très proches (figure III.26). Les temps caractéristiques d'extraction sont déterminés à partir des figures III.27a et III.27b. Pour comparer les constantes de transfert de masse, l'aire interfaciale moyenne lorsque le mode de vibration (0,1) est excité est évaluée en considérant que l'amplitude des déformations est de 10 mm. Dans ce cas, on obtient une surface d'échange de 65.4 cm<sup>2</sup> en augmentation de 2 % par rapport à une interface non agitée.

Les cinétiques globales de transfert sont regroupées dans la table III.7. À la vue des valeurs obtenues, on constate que l'agitation de l'interface ne semble pas avoir d'effet significatif sur la vitesse de transfert si l'on excepte l'augmentation (très faible) de la surface d'échange. L'écoulement est probablement suffisamment turbulent si bien que l'agitation de l'interface n'a pas d'incidence dans ce cas. Dans les expériences suivantes, les transferts sont donc étudiés sans moduler l'amplitude du courant inducteur.

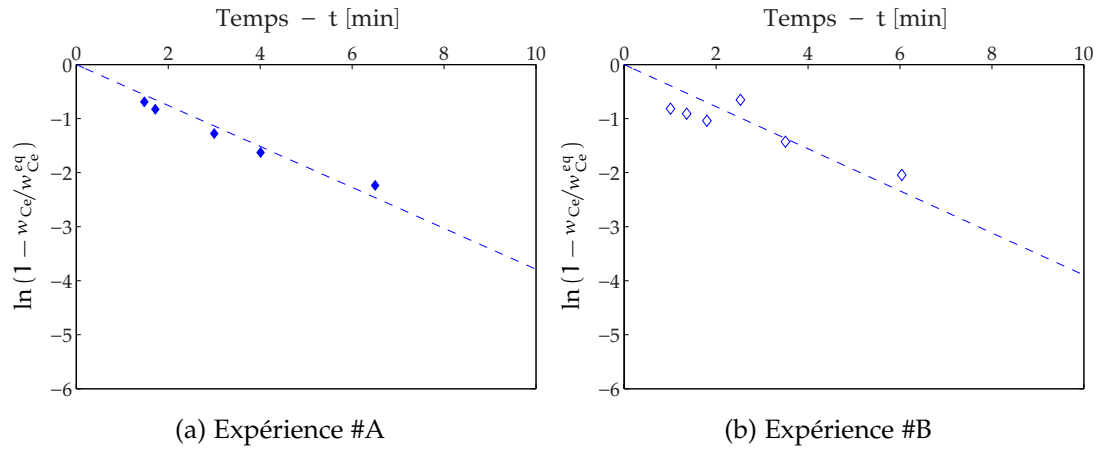


FIGURE III.27: Détermination des temps caractéristiques d'extraction du cérium lors des expériences #A et #B

En comparant ces mesures à celles obtenues dans la première configuration et rapportées à la section 3.1, on s'aperçoit que les constantes de transfert de masse  $k_m$  sont presque deux fois inférieures lors de ces essais. La topologie de l'écoulement, dépendante de la position de l'inducteur, est certainement responsable de cette observation qui témoignerait d'un contrôle diffusif et non chimique de la cinétique des échanges dans notre dispositif expérimental.

Expérience	$t_m$ [min]	$k_m$ [ $\text{m s}^{-1}$ ]
A	$2.64 \pm 0.01$	$2.44 \pm 0.01 \cdot 10^{-4}$
B	$2.57 \pm 0.03$	$2.44 \pm 0.03 \cdot 10^{-4}$

TABLE III.7: Temps caractéristiques et coefficients cinétiques obtenus lors des expériences #A et #B

### 3.3 Extraction du néodyme

Le second lanthanide étudié est le néodyme. Une trentaine de grammes de fluorure de néodyme (III) (31.67 g) a été placée dans le fluorure de lithium de sorte que la concentration initiale en  $\text{NdF}_3$  s'élève à 2 mol %. L'alliage métallique d'antimoine contient toujours 10 mol % de lithium. Dans cette expérience (#D), l'intensité du courant efficace est de 450 A et la température moyenne à laquelle l'extraction est réalisée est de 950 °C.

De la même façon que lors des expériences réalisées sur l'extraction du cérium, la coupe du lingot final ne présente pas d'inclusion métallique dans la phase saline (figure III.28).

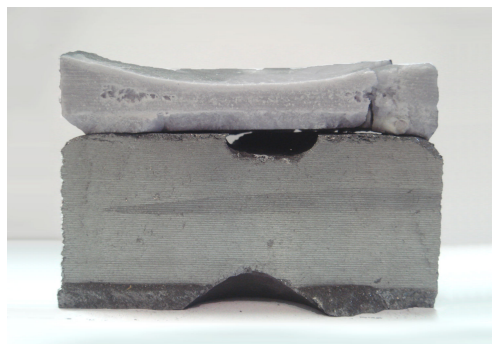


FIGURE III.28: Photographie d'une coupe verticale du lingot obtenu lors de l'expérience #D

Des échantillons issus de ce lingot final ont été analysés au MEB. On observe sur les micrographies réalisées en électrons secondaires la présence de différentes phases dans les échantillons salins et métalliques (figures III.29a et III.29b). Il faut noter que, comme dans le cas de l'extraction du cérium, le néodyme se retrouve en solution solide dans l'alliage d'antimoine.

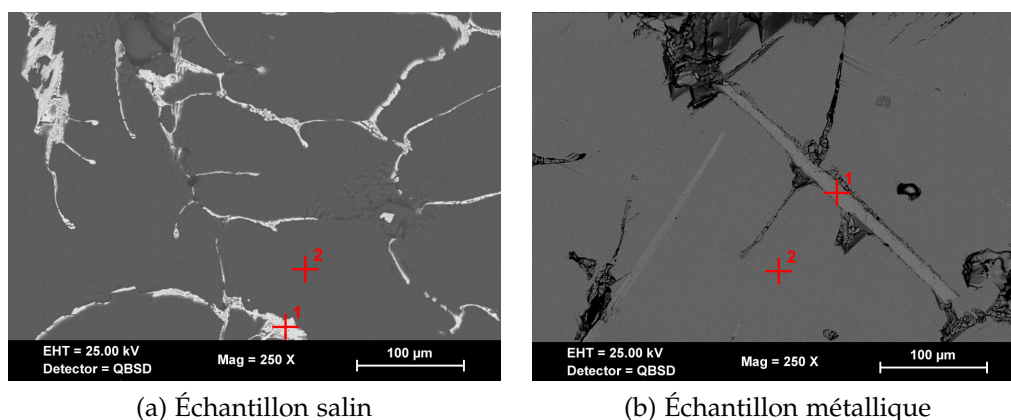
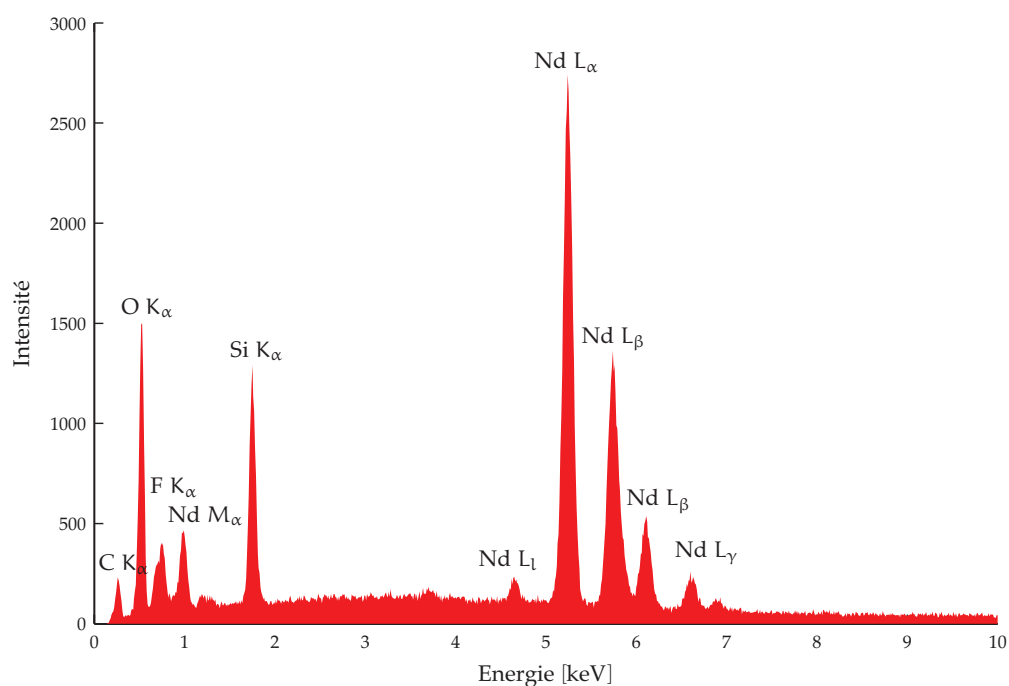


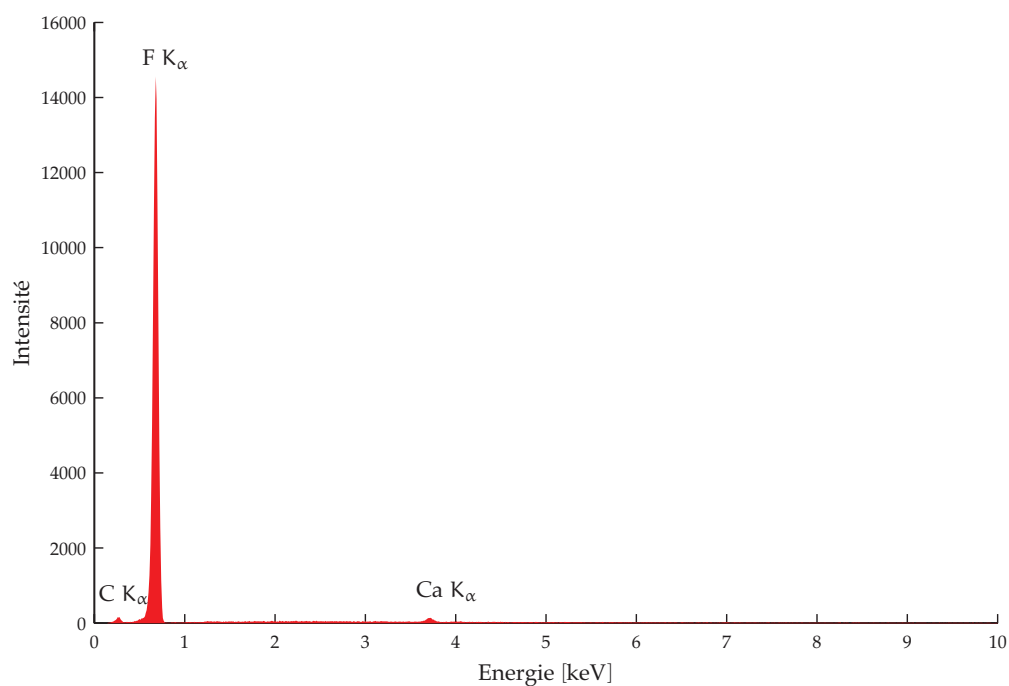
FIGURE III.29: Micrographies BSD d'échantillons issus de l'expérience #D

Les analyses EDS réalisées dans les différentes phases visibles sur les micrographies confirment la présence résiduelle de néodyme dans les phases les plus claires du sel (figures III.30a et III.30b). L'analyse de la zone en forme d'aiguille dans la phase métallique (pointé d'analyse 1) prouve que le fluorure de néodyme est réduit (figures III.31a et III.31b).

Tout comme dans le cas de l'extraction du cérium, on observe la présence de silicium et d'oxygène provenant de la réaction entre le sel et l'aiguille de prélèvement dans les phases qui contiennent le fluorure de néodyme.

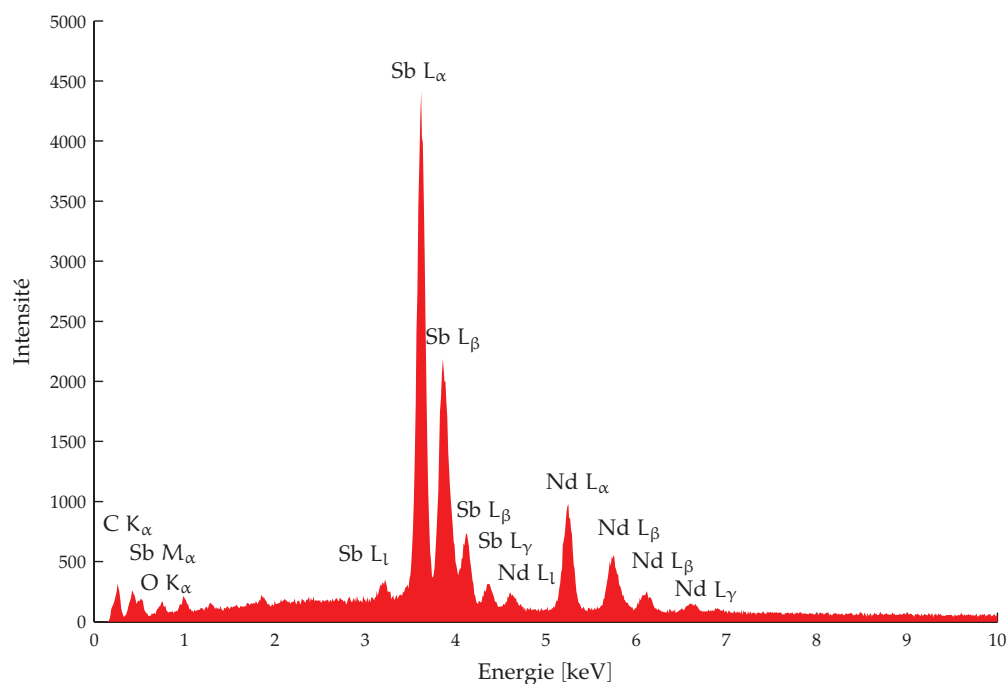


(a) Pointé d'analyse 1 (phase claire) – figure III.29a

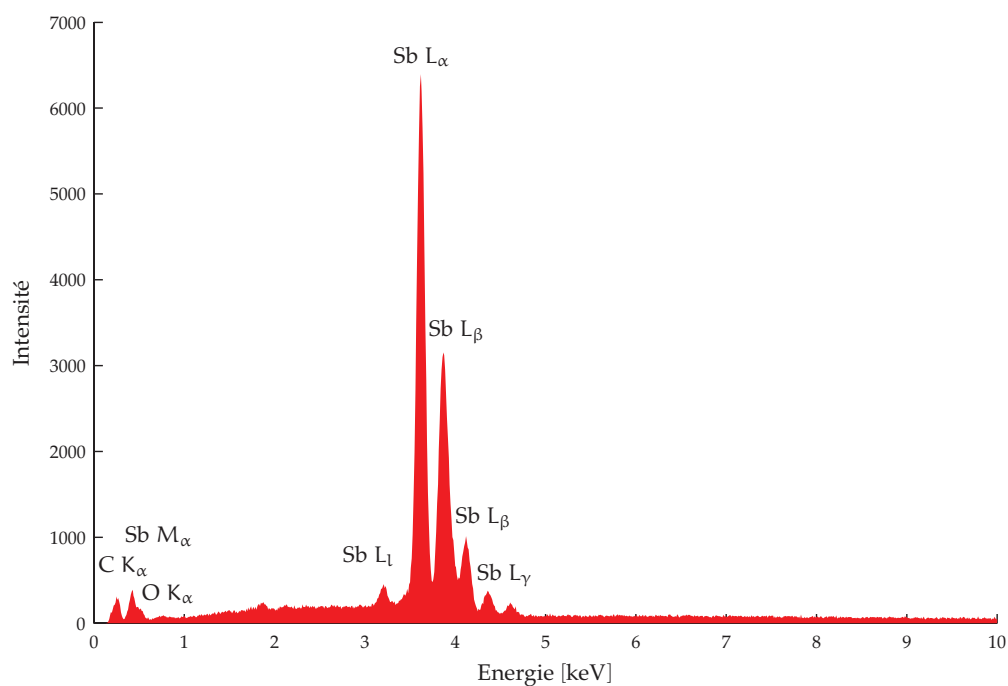


(b) Pointé d'analyse 2 (phase sombre) – figure III.29a

FIGURE III.30: Analyses EDS d'un échantillon salin de l'expérience #D



(a) Pointé d'analyse 1 (phase claire) – figure III.29b



(b) Pointé d'analyse 2 (phase sombre) – figure III.29b

FIGURE III.31: Analyses EDS d'un échantillon métallique de l'expérience #D

Huit prélèvements ont été analysés par ICP. Les résultats de ces analyses sont regroupés dans la table B.6. L'évolution du facteur d'extraction du néodyme déduit de ces mesures est présentée sur la figure III.32. Cette expérience permet d'établir que le rendement d'extraction du néodyme est de 56 %. Cette valeur est beaucoup plus faible que celle estimée par les calculs effectués à la section 1.2 et évaluée à 93 %.

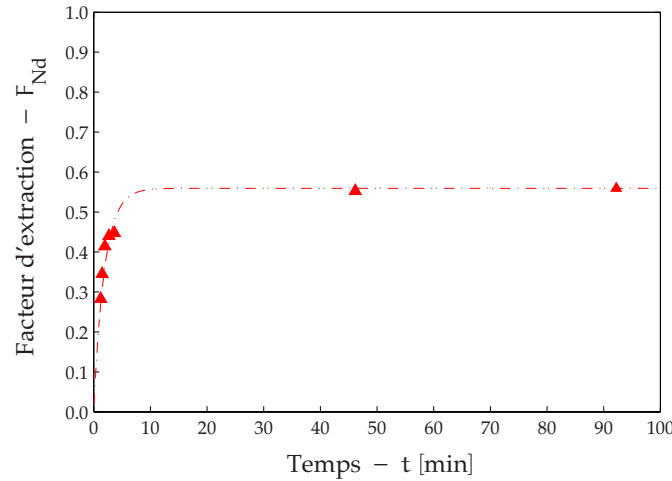


FIGURE III.32: Facteur d'extraction du néodyme en fonction du temps – expérience #D

Ces mesures montrent également que la cinétique d'extraction du néodyme est rapide. Le temps caractéristique, déduit de la figure III.33, est de  $1.90 \pm 0.04$  min. Il conduit à une constante de transfert de masse  $k_m$  égale à  $3.39 \pm 0.08 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ .

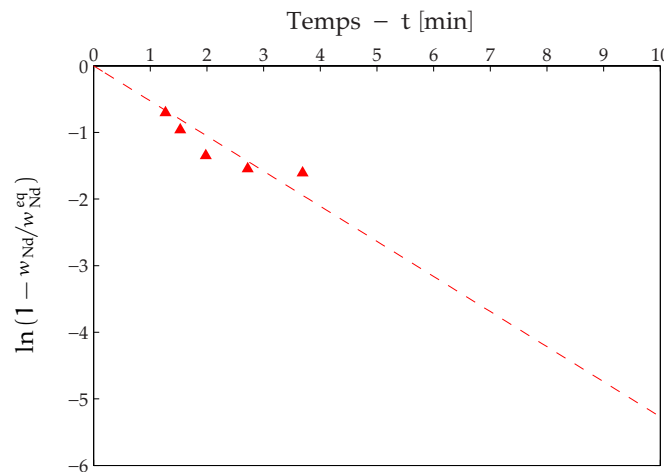


FIGURE III.33: Détermination de la constante de temps – expérience #D

### 3.4 Extraction du samarium

L'extraction de samarium sous forme de fluorure de samarium (III) dans le sel a également été étudiée (expérience #E). La composition initiale du sel en  $\text{SmF}_3$  est de 2 mol % ; celle de l'alliage métallique est de 10 mol %. La température moyenne lors de cette expérience est de 955 °C.

Dix échantillons métalliques ont été prélevés et analysés. L'évolution du facteur d'extraction au cours du temps est présentée sur la figure III.34. Environ 47 % du samarium initialement présent dans le sel a été transféré lors de cette expérience. Cette valeur est également plus faible que celle issue des calculs thermodynamiques réalisés en négligeant les interactions du fluorure de samarium avec le solvant salin puisque l'on s'attendait à en récupérer plus de 95 %.

Comme dans les autres expériences de transfert, on note une diminution des concentrations en samarium dans l'alliage métallique en fin d'expérience.

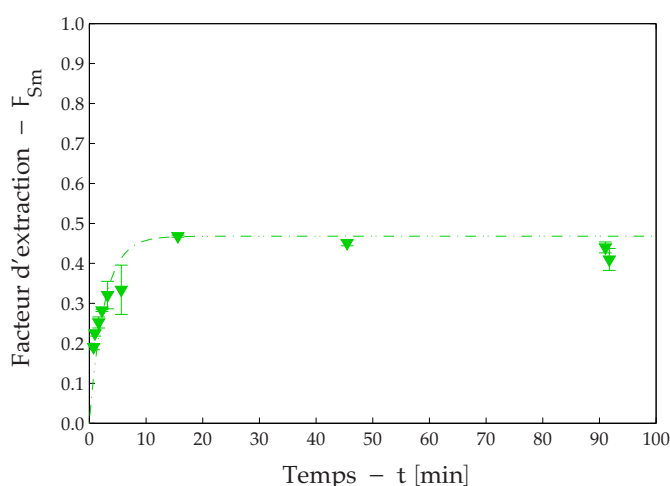


FIGURE III.34: Évolution du facteur d'extraction du samarium – expérience #E

Les cinétiques d'extraction sont une nouvelle fois rapides et du même ordre de grandeur que celles obtenues dans le cadre de l'extraction du cérium ou du néodyme. Le temps caractéristique du transfert est de  $2,12 \pm 0,03$  min. Il a été déterminé à partir de la pente de la droite tracée sur la figure III.35. On en déduit que la constante de transfert de masse  $k_m$  est de  $3,04 \pm 0,05 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ .

Ces résultats attestent du contrôle diffusif de l'extraction des lanthanides dans notre dispositif expérimental puisque, dans des conditions hydrodynamiques analogues, le coefficient de transfert de masse évolue comme  $D^{1/2}$  où  $D$  est le coefficient de diffusion de l'espèce transférée. Les coefficients de diffusion des trois lanthanides étant voisins, il est normal d'obtenir des constantes de transfert de masse proches.

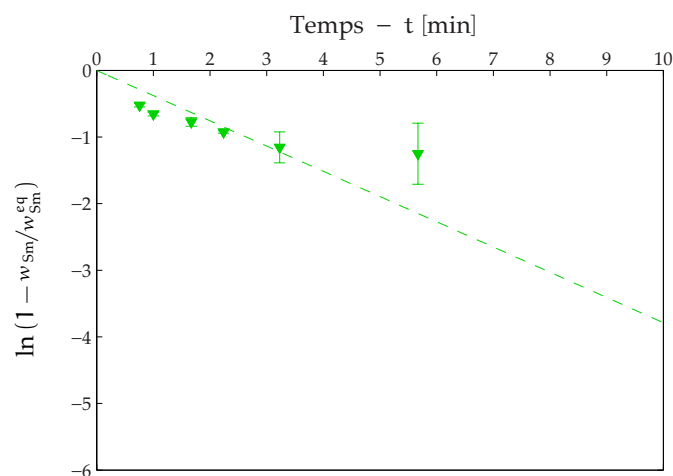


FIGURE III.35: Détermination de la constante de temps d'extraction du samarium – expérience #E

### 3.5 Co-extraction cérium-néodyme-samarium

Pour se rapprocher des conditions qui seront rencontrées dans le cadre du retraitement des déchets nucléaires, nous avons voulu estimer l'impact de la présence de plusieurs lanthanides dans le sel initial. Une expérience de co-extraction des trois lanthanides a donc été menée (expérience #G). Les mêmes quantités de cérium (31.01 g), de néodyme (31.67 g) et de samarium (32.63 g) ont été introduites dans 200 g de fluorure de lithium ce qui représente 0.157 mol de chacun des lanthanides, soit une fraction molaire de cérium, néodyme et samarium de 1.92 mol %. Pour s'assurer que le lithium ne soit pas le réactif limitant, la concentration initiale de l'alliage en agent réducteur a été fixée à 15 mol % ce qui correspond à 16.10 g de lithium pour 1600 g d'antimoine ou encore 2.319 mol.

La co-extraction a lieu à une température de l'ordre de 945 °C. Seuls sept prélèvements ont pu être analysés. Les facteurs d'extraction sont calculés à partir des données regroupées dans la table B.8. On retrouve des valeurs proches de celles obtenues lorsque les éléments sont extraits individuellement :  $F_{Ce} = 72\%$ ,  $F_{Nd} = 64\%$  et  $F_{Sm} = 49\%$ . Comme lors des expériences précédentes, on constate que le cérium est l'élément extrait le plus facilement. Il est suivi du néodyme puis du samarium (figure III.36).

Les temps caractéristiques des transferts des trois lanthanides ont été déterminés sur les trois premiers points expérimentaux (figure III.37). Les résultats obtenus, regroupés dans la table III.8 sont en accord avec les mesures précédentes.



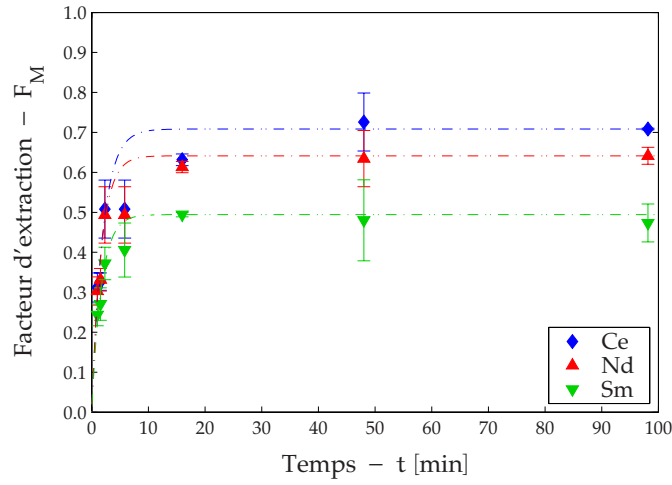


FIGURE III.36: Facteur d'extraction du cérium, néodyme et samarium co-extraits – expérience #G

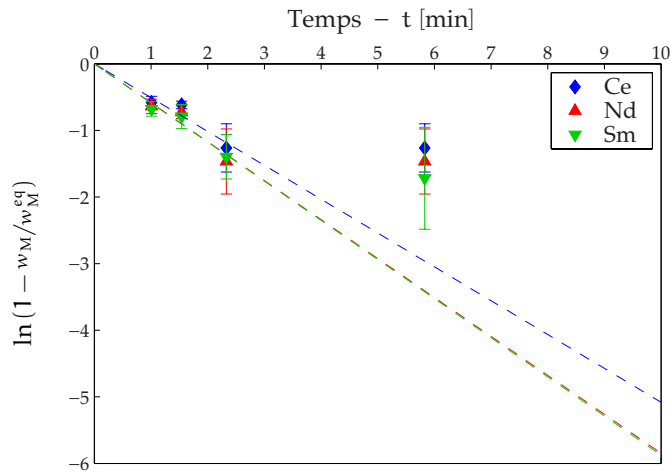


FIGURE III.37: Détermination des constantes de temps de co-extraction du cérium, néodyme et samarium – expérience #G

Élément	$t_m$ [min]	$k_m$ [ $\text{m s}^{-1}$ ]
Ce	$1.97 \pm 0.13$	$3.27 \pm 0.22 \cdot 10^{-4}$
Nd	$1.70 \pm 0.15$	$3.78 \pm 0.34 \cdot 10^{-4}$
Sm	$1.71 \pm 0.20$	$3.76 \pm 0.47 \cdot 10^{-4}$

TABLE III.8: Temps caractéristiques et coefficients cinétiques obtenus lors de la co-extraction du cérium, du néodyme et du samarium – expérience #G

## CONCLUSION

L'étude expérimentale des transferts des fluorures de cérium (III), de néodyme (III) et de samarium (III) en solution dans un sel de fluorure de lithium vers une nappe d'antimoine en utilisant le lithium comme agent réducteur a été réalisée après validation du protocole expérimental. Deux essais d'extraction du cérium ont prouvé la reproductibilité des expériences validant ainsi le protocole expérimental mis en œuvre pour s'affranchir des problèmes d'oxydation pouvant avoir un effet notable sur les transferts.

Pour augmenter les cinétiques des échanges, l'influence de l'agitation de l'interface engendrée par la modulation du champ magnétique a été explorée. Présentant l'amplitude de déformation la plus grande, seul le premier mode radial d'oscillations (0,1) de l'interface a été excité. Pour cela, une analyse de stabilité linéaire nous a permis de déterminer les fréquences propres d'oscillations de l'interface. Les résultats obtenus ont été validés par une mesure indirecte proposée par PERRIER reposant sur la variation de la fréquence haute du courant inducteur ainsi que par l'observation visuelle du bain.

Deux expériences de transfert avec et sans modulation du courant de l'inducteur ont été réalisées. Ces expériences nous permettent de conclure que la cinétique d'extraction n'est pas limitée par la réaction chimique puisque les expériences ont été réalisées avec les mêmes concentrations de solutés que lors des tests de reproductibilité mais dans une configuration géométrique du four différente modifiant l'hydrodynamique du bain. Il apparaît également que les cinétiques des transferts sont identiques avec et sans modulation du champ magnétique. Les rendements d'extraction sont également égaux ; ce qui témoigne une nouvelle fois des bonnes conditions de travail. Si l'agitation de l'interface peut s'avérer utile pour casser les couches passivantes observées par MORIYAMA, LEMORT ou encore PERRIER qui peuvent se former à l'interface en présence d'oxygène, elle semble avoir un impact limité lorsque l'interface sel-métal est « propre ». L'augmentation de la surface d'échanges est en effet très modérée (quelques pourcents) et l'agitation de l'interface ne semble pas permettre de générer beaucoup plus de turbulences à l'interface que celle produite par un simple brassage mono-fréquence.

Les expériences sur les autres lanthanides (néodyme et samarium) ont été menées sans modulation du champ magnétique. Quelque soit l'élément extrait, les cinétiques de transfert sont toutes très rapides et proches les unes des autres confirmant ainsi le contrôle diffusif des échanges au voisinage de l'interface (table III.9). Les mesures indiquent également que des trois lanthanides étudiés, le cérium est celui dont l'extraction est la plus facile suivi du néodyme et du samarium.

Expérience	Élément	$k_m$ [ $\text{m s}^{-1}$ ]	$F_{M \text{ exp}}$	$F_{M \text{ th}}$
#A	Ce	$2.44 \pm 0.01 \cdot 10^{-4}$	75 %	70 %
#B	Ce	$2.44 \pm 0.03 \cdot 10^{-4}$	75 %	70 %
#D	Nd	$3.39 \pm 0.08 \cdot 10^{-4}$	56 %	93 %
#E	Sm	$3.04 \pm 0.05 \cdot 10^{-4}$	47 %	98 %

(a) Extraction individuelle du cérium, néodyme et samarium –  
LiF–CeF<sub>3</sub> (2 mol %), Li–Sb (10 mol %)

Expérience	Élément	$k_m$ [ $\text{m s}^{-1}$ ]	$F_{M \text{ exp}}$
#G	Ce	$3.27 \pm 0.22 \cdot 10^{-4}$	72 %
	Nd	$3.78 \pm 0.34 \cdot 10^{-4}$	64 %
	Sm	$3.76 \pm 0.47 \cdot 10^{-4}$	49 %

(b) Co-extraction du cérium, néodyme et samarium –  
LiF–CeF<sub>3</sub>–NdF<sub>3</sub>–SmF<sub>4</sub> (94.24–1.92–1.92–1.92 mol %),  
Li–Sb (15 mol %)

TABLE III.9: Récapitulatif des coefficients de transfert de masse et comparaison des facteurs d'extraction mesurés et calculés à 950 °C sans prendre en compte les coefficients d'activité dans le sel

Ce résultat est contraire aux calculs thermodynamiques qui ont été conduits sans tenir compte des coefficients d'activité du fluorure de lanthanide dans la phase saline et qui donnent une tendance inverse. On peut déduire de nos mesures que la stabilité des solutés en solution dans le sel est accrue c'est-à-dire que les coefficients d'activité des fluorures de lanthanides dans le sel sont inférieurs à l'unité. Ces résultats nous permettent également d'établir que  $\log \gamma_{\text{SmF}_3} < \log \gamma_{\text{NdF}_3} < \log \gamma_{\text{CeF}_3}$ .

À partir des coefficients de partages mesurés expérimentalement, la constante d'apparente réelle de la réaction peut-être déduite et il est ainsi possible de donner les ordres de grandeur des coefficients d'activité des fluorures de cérium, de néodyme et de samarium dans le fluorure de lithium. Ces résultats sont regroupés dans la table III.10. Il est notable de constater que les coefficients d'activités du fluorure de néodyme et du fluorure de samarium sont assez éloignés de celui du fluorure de cérium, ces derniers étant par ailleurs très proches. En outre, la valeur du coefficient d'activité du fluorure de néodyme peut être comparée à celle mesurée par Hu à 850 °C dans le fluorure de lithium pour une composition de 2 mol % à savoir  $\gamma_{\text{NdF}_3} = 1.02$  [Hu10]. Cette valeur est assez éloignée de notre ordre de grandeur.

Expérience	Élément	$D_{\text{Ln, exp.}}$	$D_{\text{Li, exp.}}$	$\log K'_{\text{exp.}}$	$\log K'_{\text{calc.}}$	$\log \gamma_{\text{LnF}_3}$
#A	Ce	1.64	0.14	2.78	3.42	-0.64
#B	Ce	1.61	0.14	2.77	3.42	-0.65
#D	Nd	0.67	0.15	2.29	4.32	-2.03
#E	Sm	0.48	0.16	2.10	4.85	-2.75

TABLE III.10: Coefficients d'activité des fluorures de cérium, de néodyme et de samarium dans le fluorure de lithium déduits des mesures expérimentales



## CHAPITRE IV

---

### MODÉLISATION DU RÉACTEUR EXPÉRIMENTAL

---

Les expériences de transfert des lanthanides semblent indiquer que la cinétique des échanges n'est pas contrôlée par la chimie mais par la diffusion des espèces réactives au voisinage de l'interface. Pour vérifier la pertinence du modèle de la double couche de diffusion utilisé pour interpréter les résultats expérimentaux et déterminer par la diffusion de quelle espèce le transfert de masse est limité, la modélisation du réacteur expérimental a été réalisée.

La simulation numérique d'un tel réacteur est une tâche complexe puisqu'elle implique de nombreux couplages entre différents phénomènes physiques. La première partie de ce chapitre présente la géométrie simplifiée qui a été modélisée. Les ordres de grandeurs associés au réacteur expérimental sont également donnés.

La stratégie adoptée pour réaliser la simulation du réacteur est décrite dans la seconde section du chapitre. Elle permet de simplifier la résolution du problème en décomposant le calcul en trois étapes successives. Les différents modèles utilisés sont décrits. Le couplage entre les deux fluides immiscibles est également présenté.

Les résultats des différentes étapes du calcul sont donnés en fin de chapitre. La forme de l'interface sel-métal est déterminée lors d'une première étape, puis les champs de vitesse et de température sont calculés. Les transferts de masse du cérium déduits sont ensuite comparés aux données expérimentales.

#### 1 MISE EN PLACE DU MODÈLE NUMÉRIQUE

Le réacteur expérimental utilisé lors des expériences #A à #G a été simulé (figure III.15b). La fusion séparée du sel et du métal n'est pas décrite ; seule la configuration dans laquelle les deux fluides sont en contact est modélisée. Les efforts se sont portés sur la description des champs de vitesse nécessaires à la détermination des transferts de masse à l'interface sel-métal.

### 1.1 *Hypothèses de travail*

La simulation du réacteur fait intervenir différents problèmes physiques fortement couplés (électromagnétisme, thermique, écoulements turbulents, déformation de l'interface, transfert de masse) pouvant nécessiter des temps de calculs importants. Tant le calcul des écoulements engendrés par le brassage électromagnétique dans le métal liquide que celui des transferts de masse à l'interface sont déterminés par des modèles simples.

En effet, la description de la turbulence à l'interface entre deux fluides non miscibles et des mécanismes des transferts de masse associés fait l'objet d'études fondamentales extrêmement coûteuses en ressources de calcul. Actuellement, les recherches menées dans le domaine s'appuient sur des simulations aux grandes échelles (où LES pour Large Eddy Simulation) permettant de résoudre les équations de Navier-Stokes filtrées en décrivant les plus grandes échelles de la turbulence et en utilisant des modèles sous-mailles pour décrire les structures inférieures à la taille du maillage. CALMET et MAGNAUDET ont ainsi mis en évidence les interactions entre les champs de concentration au voisinage de l'interface et les structures turbulentes en considérant l'interface plane et indéformable [Cal98]. Plus récemment, des études réalisées en résolvant toutes les échelles de la turbulence ont été menées à l'aide de simulations numériques directes (où DNS pour Direct Numerical Simulation) sur un écoulement stratifié gaz-liquide. LOMBARDI s'est d'abord penché sur la description de la turbulence lorsque l'interface est considérée comme étant indéformable [Lom96] puis FULGOSI a réalisé une simulation en prenant en compte les déformations de l'interface [Ful03]. Ces simulations ont ensuite abouti à la description des transferts de masse à une interface gaz-liquide cisailée [Ban04].

Dans ce travail, nous cherchons simplement à décrire la sous-couche de diffusion chimique au voisinage de l'interface sel-métal. Il n'est donc pas nécessaire de décrire les fluctuations lentes de l'écoulement engendrées par le brassage électromagnétique et qui peuvent être prises en compte en réalisant une simulation aux grandes échelles comme l'a démontré BAAKE [Baa03]. Ici, un simple modèle de turbulence basé sur les équations de Navier-Stokes moyennées est donc utilisé.

Par ailleurs, pour réduire les temps de calculs, nous avons exploité la symétrie du dispositif pour réaliser tous les calculs en 2D-axisymétrique. La géométrie simulée est présentée sur la figure IV.1. Cette simplification ne nous permettant pas de prendre en compte le creuset froid dans les calculs d'électromagnétisme, l'intensité du courant utilisé comme paramètre d'entrée du modèle a été ajustée de sorte à simuler un champ magnétique sur l'axe de même intensité.

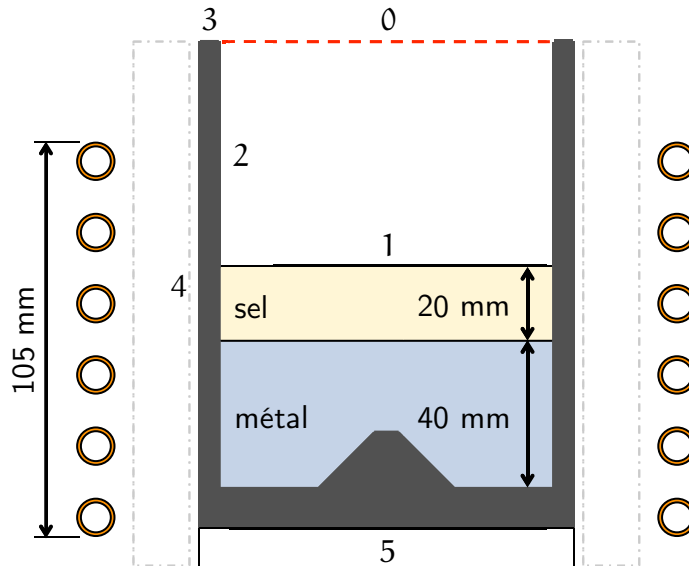


FIGURE IV.1: Schéma de la géométrie simulée

### 1.2 Mesure du champ magnétique à vide

Pour éviter la modélisation du creuset froid, le courant circulant dans l'inducteur a été adapté de sorte à produire un champ magnétique comparable. Pour déterminer l'intensité de ce courant, la composante verticale du champ magnétique a été mesurée expérimentalement sur l'axe, au centre de la bobine. Pour cela, nous avons utilisé un capteur inductif constitué de  $n = 30$  spires en cuivre bobinées sur une tige en alumine de 2 mm de diamètre. En plaçant ce capteur inductif dans le champ magnétique, il apparaît à ses bornes une différence de potentiel  $e$  proportionnelle à la composante verticale du champ magnétique  $B$ .

$$e = n\omega BS \quad (\text{IV.1})$$

où  $n$  est le nombre de spires du capteur,  $\omega$  la pulsation du champ magnétique et  $S$  la section d'une spire qui doit être suffisamment petite pour que le champ magnétique puisse être considéré comme constant sur la section du capteur.

Les mesures ont été effectuées avec et sans creuset froid à vide. En l'absence de creuset froid, la relation qui lie le champ magnétique  $B$  (en mT) à l'intensité  $I$  (en A) du courant circulant dans l'inducteur est donnée par la relation IV.2. En présence du creuset froid, on obtient l'équation IV.3.

$$B_{\text{exp,ssCF}} = 0.0386 I - 0.376 \quad (\text{IV.2})$$

$$B_{\text{exp,avCF}} = 0.0315 I - 0.662 \quad (\text{IV.3})$$



Le champ magnétique a aussi été simulé avec le code de calcul utilisé par la suite (ANSYS Fluent<sup>®</sup>) ainsi qu'avec le logiciel Comsol Multiphysics<sup>®</sup>. Les deux logiciels donnent des résultats similaires :

$$B_{\text{num}} = 0.0399 I \quad (\text{IV.4})$$

Ces résultats sont en accord avec la valeur théorique qui peut être déduite de la loi de Biot et Savart (éq. IV.5).

$$B_{\text{th}} = 0.0401 I \quad (\text{IV.5})$$

L'ensemble des résultats est représenté sur la figure IV.2. Les valeurs du champ magnétique calculées numériquement sont relativement proches de la valeur mesurée en l'absence de creuset froid. On constate que sa présence écrante le champ magnétique dont l'intensité, à courant identique dans l'inducteur, est plus faible. Pour s'affranchir de la modélisation du creuset froid, l'intensité  $I_{\text{num}}$  du courant circulant dans l'inducteur imposée dans le modèle numérique est donc corrigée par rapport à la valeur expérimentale suivant la relation

$$I_{\text{num}} \approx 0.789 I_{\text{exp}} \quad (\text{IV.6})$$

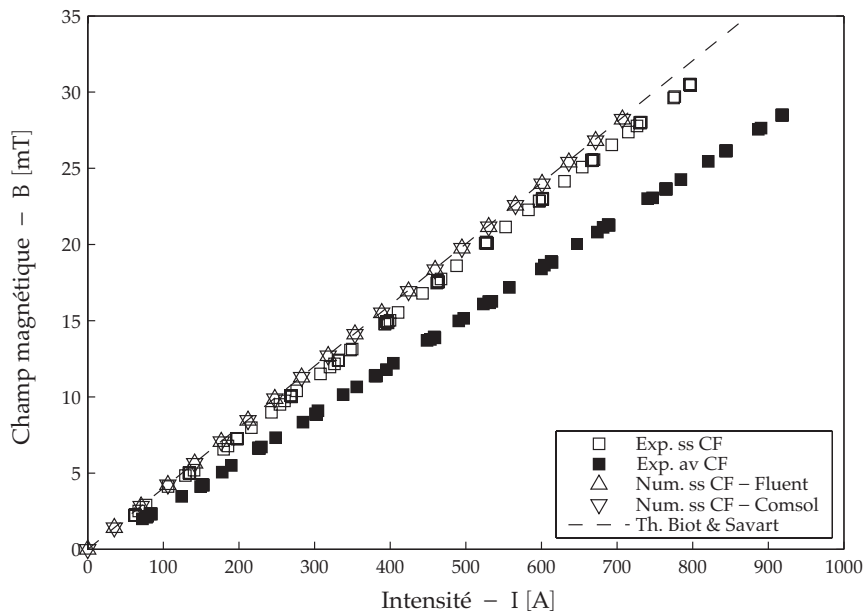


FIGURE IV.2: Comparaison du champ magnétique  $B$  mesuré à vide et calculé sur l'axe, au centre de la bobine d'induction

### 1.3 Ordres de grandeur attachés à l'expérience

Les mesures des vitesses dans chacune des phases étant très compliquées à réaliser aux températures auxquelles on travaille, les ordres de grandeur des vitesses des écoulements dans le métal liquide et dans le sel fondu ont été calculés. Ils nous permettent, d'une part, de vérifier que l'écoulement est turbulent, et d'autre part, d'avoir un point de comparaison nous permettant d'apprécier la validité des résultats numériques.

Dans l'expérience, l'intensité efficace du courant circulant dans l'inducteur est d'environ 500 A pour une fréquence proche de 14 kHz. D'après l'équation IV.6, nous imposons un courant efficace de 390 A dans le modèle numérique pour produire un champ magnétique comparable à celui de l'expérience. Pour caractériser le comportement des deux fluides vis-à-vis du champ magnétique, les épaisseurs de peau dans le métal et dans le sel peuvent être déterminées par l'équation II.74 rappelée ci-dessous en utilisant les conductivités électriques recensées par BOUTEILLON dans le fluorure de lithium et par BRETONNET dans le métal [Bou96, Bre05] (annexe A).

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\mu_0 \sigma \omega}} \quad (\text{IV.7})$$

On en déduit que la longueur caractéristique d'amortissement du champ magnétique dans le métal  $\delta_m = 5$  mm contre  $\delta_s = 14$  cm dans le sel. Cette valeur étant très grande devant le rayon  $a$  du creuset ( $a = 45$  mm), il en résulte que le sel est transparent au champ magnétique, ce qui n'est pas le cas du métal. En conséquence, il est raisonnable de penser que l'écoulement dans la couche métallique est engendré par les forces électromagnétiques et qu'il conduit à un champ de température quasiment uniforme alors que dans le sel, le brassage inductif est inexistant et très peu de puissance joule est dissipée. L'écoulement dans la phase saline résulte vraisemblablement de l'entraînement visqueux par la couche métallique et de la convection naturelle causée par l'inhomogénéité du champ de température dans ce fluide.

En considérant que le flux magnétique se répartit sur trois épaisseurs de peau dans le métal, on estime à  $B \sim 20$  mT l'amplitude caractéristique du champ magnétique. Cette valeur nous permet d'estimer la hauteur  $h_{em}$  de la déformation statique de l'interface causée par la pression électromagnétique et donnée par l'équation II.79 qui s'écrit ici

$$h_{em} = \frac{B^2}{2\mu_0 (\rho_m - \rho_s) g} \quad (\text{IV.8})$$

Dans notre réacteur, cette hauteur est estimée à  $h_{em} \sim 3.6$  mm.

À partir de l'ordre de grandeur  $B$  du champ magnétique et de la valeur du paramètre d'écran donné par l'équation II.73 ( $R\omega, m \sim 180$ ), la vitesse caractéristique  $U_m$  du métal liquide peut être évaluée d'après les travaux de FAUTRELLE par la relation suivante (figure II.14) [Fau99].

$$U_m \sim 0.2 U_A \quad (IV.9)$$

Le calcul de l'ordre de grandeur de la vitesse d'Alfvén donné par l'équation II.81 conduit à  $U_m \sim 4.5 \text{ cm s}^{-1}$ .

Cet ordre de grandeur nous permet de déduire le nombre de Reynolds

$$Re = \frac{\rho U L}{\mu} \quad (IV.10)$$

où  $\mu$  désigne la viscosité du fluide et  $L$  la longueur caractéristique de l'écoulement, dans notre cas le rayon  $a$  du creuset.

D'après l'ordre de grandeur de la vitesse  $U_m$ , on peut conclure que la turbulence est pleinement développée dans le métal puisque l'on estime que  $Re_m \sim 13600$ . La situation dans le sel est en revanche plus difficile à évaluer puisque deux moteurs différents peuvent être à l'origine de l'écoulement.

En considérant que le mouvement de la couche saline est engendré par le cisaillement visqueux à l'interface sel-métal, une vitesse caractéristique  $U_{s,ss}$  peut être déduite des travaux de GHIA [Ghi82]. En modélisant l'écoulement entraîné par une paroi dans une cavité carrée, il a établi que la vitesse moyenne du fluide s'élevait à environ 40 % de celle de la paroi. Dans notre cas, on peut donc estimer que

$$U_{s,ss} \sim 0.4 U_m \quad (IV.11)$$

ce qui conduit à  $U_{s,ss} \sim 1.8 \text{ cm s}^{-1}$ .

En outre, l'ordre de grandeur de la vitesse  $U_{s,b}$  de l'écoulement causé par la convection naturelle dans le sel est

$$U_{s,b} \sim \sqrt{g \beta_s \Delta T a} \quad (IV.12)$$

où  $\beta_s$  désigne le coefficient de dilatation thermique du sel.

En supposant qu'il y ait un gradient de  $10^\circ\text{C}$  entre la paroi du creuset chauffée par induction et le centre de la surface du sel, on obtient  $U_{s,b} \sim 3.5 \text{ cm s}^{-1}$ .

Ces deux vitesses caractéristiques sont du même ordre de grandeur si bien qu'aucun de ces deux phénomènes ne peut être négligé. Dans le sel, l'écoulement est faiblement turbulent puisque le nombre de Reynolds  $Re_s \sim 2600$ .

## 2 STRATÉGIE DE CALCUL

Pour calculer les écoulements dans chacun des fluides et les transferts de masse associés, quatre problèmes physiques fortement couplés doivent être résolus : l'électromagnétisme, l'hydrodynamique, la thermique et la déformation de l'interface sous l'effet de la pression électromagnétique (figure IV.3).

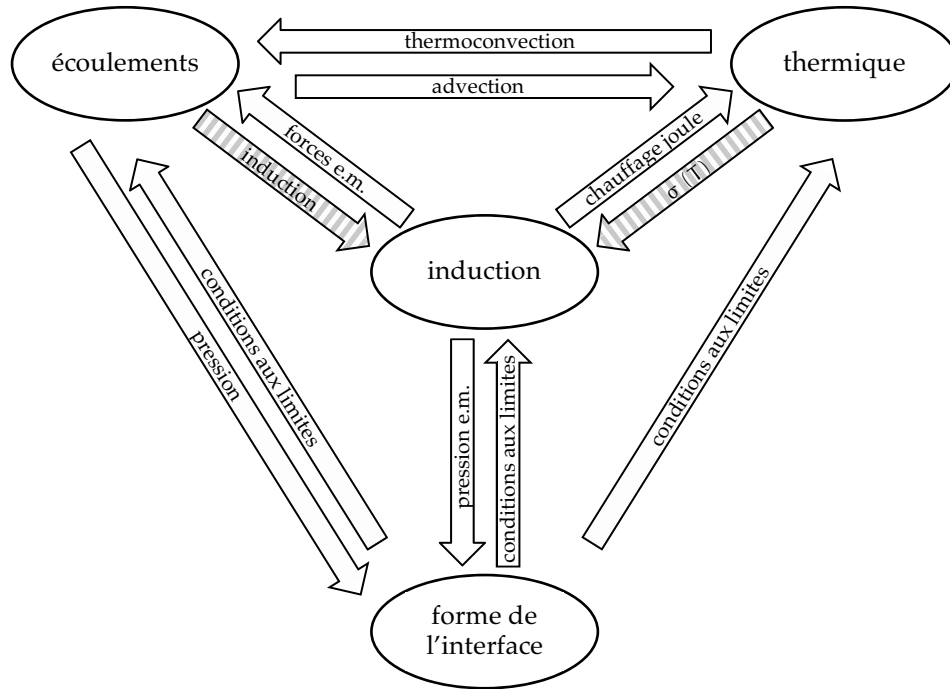


FIGURE IV.3: Schéma des couplages physiques

Pour faciliter la convergence et limiter les temps de calcul, le problème est résolu en 2D axisymétrique et certains problèmes sont découplés. C'est notamment le cas du couplage entre l'électromagnétisme et la dynamique des fluides puisque le terme d'advection du champ magnétique  $\nabla \times (\mathbf{u} \times \mathbf{B})$  peut être négligé devant le terme de diffusion  $1/\mu_0 \sigma \nabla^2 \mathbf{B}$  dans la mesure où le nombre de Reynolds magnétique est inférieur à l'unité (section II.3.2). Le couplage entre la mécanique des fluides et l'électromagnétisme est alors unidirectionnel puisque seul le champ magnétique influe sur l'écoulement par l'intermédiaire des forces électromagnétiques introduites dans l'équation de Navier-Stokes.

De la même façon, on peut simplifier le couplage faible entre la thermique et les problèmes électromagnétiques et hydrodynamiques en considérant que les propriétés physiques ne varient pas avec la température. Toutes les propriétés physiques ont ainsi été évaluées à la température mesurée expérimentalement.

talement à savoir 950 °C et sont regroupées en annexe A. L'influence des espèces en solution est aussi négligée puisque nous avons utilisé les propriétés de l'antimoine et du fluorure de lithium purs. La pertinence de ces deux hypothèses pourra être vérifiée *a posteriori*.

Pour faciliter un peu plus le travail, la simulation du réacteur a été décomposée en trois étapes. Dans un premier temps, la déformation statique de l'interface est calculée en prenant en compte uniquement la pression magnétique. Une fois la forme de l'interface obtenue, les écoulements et le champ de température sont déterminés en considérant alors l'interface sel-métal fixe. Enfin, le calcul du transfert de masse à l'interface est réalisé en post-traitement à partir des champs de vitesse résolus.

### 2.1 Détermination de la déformation statique de l'interface

Sous l'effet de la pression électromagnétique définie par l'équation II.76, l'interface sel-métal se déforme si bien qu'il demeure tout de même un couplage fort entre l'électromagnétisme et l'hydrodynamique dans la mesure où le champ magnétique est affecté par la géométrie de la charge.

Pour déterminer la forme de l'interface entre deux fluides non miscibles, nous avons utilisé la méthode Volume of Fluid (VoF) développée dans les années 1980 par HIRT et NICHOLS [Hir81]. Cette méthode offre l'avantage de pouvoir traiter des formes complexes d'interface de manière conservative. Le problème électromagnétique a été résolu à l'aide du module *EPM Induction* développé par DELANNOY et implémenté dans le code commercial Fluent® [Del02].

L'utilisation de cette méthode pour le calcul de surfaces libres soumises à un champ magnétique a déjà fait ses preuves. DELANNOY a notamment obtenu des résultats très satisfaisants en confrontant les hauteurs calculées sur un bain d'étain à une série de mesures expérimentales [Del06].

#### 2.1.1 Méthode Volume of Fluid (VoF)

À la différence des méthodes lagrangiennes où le maillage se déplace avec l'interface, la méthode VoF s'appuie sur un maillage fixe dans lequel les cellules peuvent être traversées par l'interface ; on parle alors de méthode eulérienne.

La position de l'interface est déterminée à l'aide d'une fonction indicatrice de phase bornée entre 0 et 1. Cette méthode nécessite donc l'introduction d'une nouvelle variable  $C$  appelée fonction de couleur qui fournit l'information sur le taux volumique d'occupation de la cellule par l'un des deux fluides. Par exemple, si  $C = 1$ , la cellule est remplie de métal et si  $C = 0$ , elle ne

contient que du sel. Lorsque l'interface traverse une cellule, la fonction de couleur est comprise entre 0 et 1 (figure IV.4a).

Pour assurer le suivi de l'interface, la fonction de couleur  $\mathcal{C}$  est advectée par le champ de vitesse local et est donc solution de l'équation

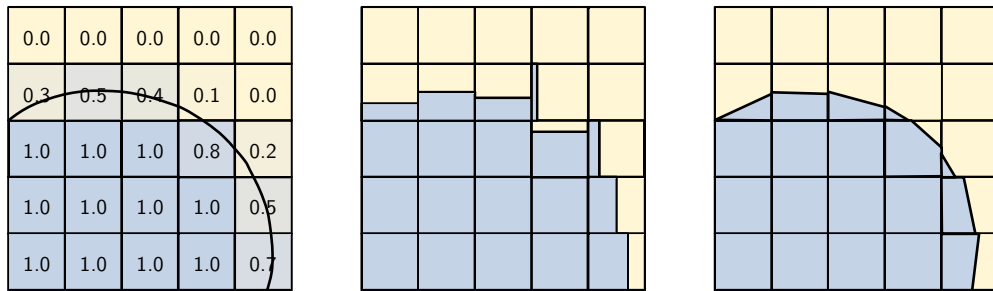
$$\frac{\partial \mathcal{C}}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathcal{C} \mathbf{u}) = 0 \quad (\text{IV.13})$$

À partir de la valeur de la fonction de couleur, l'interface est reconstruite par morceaux, cellule par cellule, à l'aide d'un des deux algorithmes suivants :

- Le schéma SLIC (Simple Line Interface Calculation) est le premier à avoir été utilisé. Il décrit l'interface par des segments alignés avec une des directions du maillage (figure IV.4b) [Noh76].
- Le schéma PLIC (Piecewise Linear Interface Calculation) reconstruit l'interface par des segments non parallèles au maillage définis par la valeur de la fonction de couleur  $\mathcal{C}$  et son gradient  $\nabla \mathcal{C}$  qui détermine la normale  $\mathbf{n}$  à l'interface (figure IV.4c).

Le schéma PLIC présentant l'avantage d'être plus précis a été retenu pour déterminer la forme statique de l'interface sel-métal.

Dans l'approche eulérienne, les deux fluides immiscibles sont traités comme une seule phase occupant tout le domaine. Une seule équation de quantité de mouvement est donc résolue en instationnaire. Les propriétés physiques intervenant dans les différentes équations de transport traitées (masse volumique, viscosité, conductivité électrique, etc.) sont définies dans chaque cellule à partir de la fonction de couleur assurant ainsi le couplage entre la déformation de l'interface et les autres physiques impliquées, dans notre cas : l'électromagnétisme.



(a) Interface réelle et fonction de couleur  $\mathcal{C}$  associée (b) Reconstruction de l'interface suivant l'algorithme SLIC (c) Reconstruction de l'interface suivant l'algorithme PLIC

FIGURE IV.4: Principe de la méthode VoF

$$\rho = \mathcal{C}\rho_m + (1 - \mathcal{C})\rho_s \quad (\text{IV.14})$$

$$\mu = \mathcal{C}\mu_m + (1 - \mathcal{C})\mu_s \quad (\text{IV.15})$$

$$\sigma = \mathcal{C}\sigma_m + (1 - \mathcal{C})\sigma_s \quad (\text{IV.16})$$

où  $\rho$ ,  $\mu$  et  $\sigma$  sont respectivement la masse volumique, la viscosité et la conductivité électrique du fluide.

Les effets de tension de surface sont pris en compte en ajoutant un terme source  $\mathbf{f}_c$  dans l'équation de quantité de mouvement. La force électromagnétique  $\mathbf{f}_{em}$ , calculée d'après l'équation IV.25, est également incluse si bien que les équations de mouvement s'écrivent :

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (\text{IV.17})$$

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = -\nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{u} + \rho \mathbf{g} + \mathbf{f}_c + \mathbf{f}_{em} \quad (\text{IV.18})$$

La force volumique  $\mathbf{f}_c$  est déduite du modèle CSF (Continuum Surface Force) proposé par BRACKBILL [Bra92].

$$\mathbf{f}_c = \frac{\rho}{1/2 (\rho_m + \rho_s)} \gamma_{m/s} \kappa \nabla \mathcal{C} \quad (\text{IV.19})$$

où  $\gamma_{m/s}$  est la tension interfaciale et  $\kappa$  la courbure de l'interface définie par

$$\kappa = \nabla \cdot \frac{\mathbf{n}}{|\mathbf{n}|} \quad (\text{IV.20})$$

avec  $\mathbf{n}$  la normale à l'interface calculée à partir du gradient de  $\mathcal{C}$  :  $\mathbf{n} = \nabla \mathcal{C}$ .

### 2.1.2 Problème électromagnétique

Le problème électromagnétique est résolu à l'aide de la formulation potentiel-harmonique  $\mathbf{A}$ -V. Il est en effet commode en 2D de travailler avec le potentiel magnétique  $\mathbf{A}$  défini comme  $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$  puisque ce dernier est uniquement azimutal  $\mathbf{A} = A_\theta \mathbf{e}_\theta$ .

À Reynolds magnétique faible, l'équation de l'induction (eq. II.70) se simplifie et, en régime harmonique, le potentiel magnétique  $A_\theta = \mathcal{R}e (\underline{A}_\theta(r, \theta) e^{i\omega t})$  est alors solution de l'équation aux dérivées partielles complexe suivante

$$\nabla^2 A_\theta - i\mu_0 \sigma \omega A_\theta + \mu_0 j_e = 0 \quad (\text{IV.21})$$

où  $j_e$  est la densité de courant externe égale à  $j_{ind}$  dans l'inducteur et 0 dans les autres domaines.

Les conditions aux limites imposées sur l'axe de symétrie et les frontières du domaine sont les suivantes.

$$\left. \frac{\partial A_\theta}{\partial t} \right|_{r=0} = 0 \text{ et } A_\theta^\infty = 0 \quad (\text{IV.22})$$

Pour éviter le confinement artificiel du champ magnétique, la taille du domaine modélisé doit être suffisamment grande. Nous avons donc choisi un domaine dont le rayon est environ dix fois supérieur à celui de l'inducteur pour permettre aux lignes de champ de se refermer librement.

La force électromagnétique  $\mathbf{f}_{\text{em}}$  et la densité de puissance joule  $\chi$  dissipée dans la charge sont calculées à partir des complexes conjugués  $\mathbf{B}^*$  et  $\mathbf{j}^*$  du champ magnétique et de la densité du courant induit.

$$\mathbf{f}_{\text{em}} = \frac{1}{2} \mathcal{Re} (\mathbf{j} \times \mathbf{B}^*) \quad (\text{IV.23})$$

$$\chi = \frac{1}{2\sigma} \mathcal{Re} (\mathbf{j} \cdot \mathbf{j}^*) \quad (\text{IV.24})$$

Elles sont déduites de la partie réelle  $A_\theta^r$  et de la partie imaginaire  $A_\theta^i$  du potentiel magnétique calculées dans l'ensemble du domaine constitué de l'atmosphère d'argon, du creuset en graphite et des deux fluides.

$$\mathbf{f}_{\text{em}} = \frac{\sigma\omega}{2} \left( \frac{A_\theta^i}{r} \frac{\partial r A_\theta^r}{\partial r} - \frac{A_\theta^r}{r} \frac{\partial r A_\theta^i}{\partial r} \right) \mathbf{e}_r + \frac{\sigma\omega}{2} \left( A_\theta^i \frac{\partial A_\theta^r}{\partial z} - A_\theta^r \frac{\partial A_\theta^i}{\partial z} \right) \mathbf{e}_z \quad (\text{IV.25})$$

$$\chi = \frac{\sigma\omega^2}{2} \left( A_\theta^r{}^2 + A_\theta^i{}^2 \right) \quad (\text{IV.26})$$

## 2.2 Calcul des écoulements turbulents et de la thermique

Le modèle VoF traitant les deux fluides comme une seule phase, les sous-couches visqueuses liées à l'amortissement de la turbulence à l'interface ne sont pas décrites.

Pour résoudre les sous-couches visqueuses à l'interface qui contrôlent les transferts de masse, un nouveau maillage a été construit à partir de la forme de l'interface déterminée à la première étape du calcul. L'interface est maintenant considérée comme fixe et les deux fluides occupent désormais deux domaines distincts. Les écoulements turbulents engendrés par le brassage électromagnétique et la convection naturelle sont alors calculés séparément dans chacun des fluides. Avec l'équation de la quantité de mouvement, cinq autres équations de transport sont résolues simultanément (deux pour l'électromagnétisme, deux pour le modèle de turbulence et une pour la thermique).



### 2.2.1 Modèle de turbulence

Les champs de vitesse stationnaires dans le métal et le sel sont calculés en résolvant l'équation de continuité et l'équation de Navier-Stokes dans chaque phase.

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (\text{IV.27})$$

$$\rho (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = -\nabla p + (\mu + \mu_t) \nabla^2 \mathbf{u} + \rho \mathbf{g} + \mathbf{f}_b + \mathbf{f}_{em} \quad (\text{IV.28})$$

où  $\mu_t$  est la viscosité turbulente déduite du modèle de turbulence choisi.

La force électromagnétique  $\mathbf{f}_{em}$  donnée par l'équation IV.25 est toujours incluse dans l'équation de quantité de mouvement. La convection naturelle est également prise en compte par l'ajout de la force thermo-gravitaire  $\mathbf{f}_b$  donnée par l'équation IV.29.

Dans le métal liquide, le champ de température est quasiment uniforme du fait de la conductivité thermique élevée de l'antimoine et de la turbulence de l'écoulement engendrée par le brassage électromagnétique ; on peut donc négliger la convection naturelle dans ce fluide. En revanche, cette hypothèse ne peut pas être faite dans le sel qui est très peu brassé électromagnétiquement ; la conductivité électrique de ce dernier étant trop faible. En utilisant l'approximation de Boussinesq, la force thermo-gravitaire dans le solvant salin s'écrit

$$\mathbf{f}_b = \rho_s \beta_s (T - T_{ref}) g \mathbf{e}_z \quad (\text{IV.29})$$

où  $\beta_s$  est le coefficient de dilatation volumique du sel,  $T$  la température et  $T_{ref}$  la température de référence à laquelle la masse volumique du sel est évaluée à savoir  $T_{ref} = 950^\circ\text{C}$ .

Le nombre de Reynolds estimé à la section précédente étant suffisamment grand, la turbulence est pleinement développée dans le métal. Pour la décrire, nous avons utilisé un modèle RANS (Reynolds Average Navier-Stokes) basé sur la décomposition de Reynolds en une partie temporelle moyenne et une partie fluctuante dans le temps de la vitesse et de la pression.

Cette approche, qui est certainement la plus répandue, permet de simuler l'écoulement moyen en résolvant les équations de Navier-Stokes moyennées qui contiennent un terme supplémentaire appelé contrainte de Reynolds et défini à partir des vitesses fluctuantes. La fermeture du problème peut être réalisée en faisant l'hypothèse de Boussinesq qui introduit le concept de viscosité turbulente  $\mu_t$  en exprimant la contrainte de Reynolds comme une contrainte visqueuse. Différents modèles, plus ou moins sophistiqués, permettent de modéliser la viscosité turbulente. On peut notamment citer les modèles de la longueur de mélange de Prandtl, Spalart-Allmaras,  $k-\epsilon$ ,  $k-\omega$ , etc.

Dans le cadre d'écoulements engendrés par un brassage électromagnétique, TABERLET et BAAKE ont montré que les modèles  $k$ - $\epsilon$  et RNG  $k$ - $\epsilon$  (ReNormalisation Group  $k$ - $\epsilon$ ), permettent de décrire convenablement la vitesse moyenne de l'écoulement même si des écarts peuvent être observés sur le champ de température par exemple [Tab85, Baa95, Baa01].

Dans ce travail, nous avons choisi d'utiliser un modèle RNG  $k$ - $\epsilon$ , réputé plus performant pour décrire les écoulements rotationnels. À l'instar du modèle  $k$ - $\epsilon$  standard, la viscosité turbulente est déterminée à partir de l'énergie cinétique turbulente  $k$  et de son taux de dissipation  $\epsilon$  par la relation suivante

$$\mu_t = C_\mu \rho \frac{k^2}{\epsilon} \quad (\text{IV.30})$$

où  $C_\mu = 0.0845$  est une des constantes du modèle.

Contrairement au modèle standard proposé par LAUNDER et SPALDING dans les années 1970 où les constantes du modèle sont déterminées empiriquement [Lau74], YAKHOT et ORSZAG ont appliqué à l'établissement des équations de Navier-Stokes les techniques du groupe de renormalisation pour déduire analytiquement ces constantes [Yak86]. Il apparait également un terme supplémentaire dans l'équation de transport du taux de dissipation de l'énergie turbulente  $\epsilon$ .

Les grandeurs turbulentes  $k$  et  $\epsilon$  sont obtenues par la résolution de deux équations de transport couplées entre-elles et résolues dans chacune des phases.

$$\rho \nabla \cdot (k \mathbf{u}) = \nabla \cdot \left( \left[ \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right] \nabla k \right) + P_k + P_b - \rho \epsilon \quad (\text{IV.31})$$

$$\rho \nabla \cdot (\epsilon \mathbf{u}) = \nabla \cdot \left( \left[ \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\epsilon} \right] \nabla \epsilon \right) + C_{1\epsilon} \frac{\epsilon}{k} (P_k + C_{3\epsilon} P_b) - C_{2\epsilon}^* \rho \frac{\epsilon^2}{k} \quad (\text{IV.32})$$

où  $\sigma_k$ ,  $\sigma_\epsilon$ ,  $C_{1\epsilon}$ ,  $C_{2\epsilon}^*$  et  $C_{3\epsilon}$  sont les constantes du modèle et  $P_k$  et  $P_b$  désignent respectivement la génération d'énergie turbulente produite par le gradient de vitesse moyenne et la convection naturelle

$$P_k = 2\mu_t |\mathbf{D}|^2 \quad (\text{IV.33})$$

$$P_b = \beta \frac{\mu_t}{Pr_t} \nabla T \cdot \mathbf{g} \quad (\text{IV.34})$$

où  $\mathbf{D} = 1/2 [(\nabla \otimes \mathbf{u}) + (\nabla \otimes \mathbf{u})^T]$  est le taux de déformation moyen.

Les sous-couches visqueuses à l'interface sont décrites en utilisant une loi de paroi standard [Wol69, Che88]. Ce choix est cohérent puisque l'on suppose l'interface fixe même s'il est probable que la loi de paroi utilisée ne soit pas la

plus adaptée et conduite à sous-estimer les épaisseurs des sous-couches visqueuses, la turbulence étant probablement moins amortie à l'interface entre deux fluides qu'à une paroi rigide. Cependant, nous n'avons pas trouvé de meilleure description dans la littérature pour traiter les interfaces liquides-liquides alors que le cas des interfaces eau-air est bien plus souvent abordé.

### 2.2.2 Couplage entre les deux écoulements

L'écoulement dans la phase saline résulte principalement de la convection naturelle et de l'entraînement visqueux par la couche de métal brassée électromagnétiquement. Pour décrire les mouvements dans cette phase, il est donc nécessaire de coupler les deux écoulements résolus indépendamment dans chacun des fluides.

Cette solution n'étant pas prévue par le logiciel, elle a donc été implémentée dans le code commercial par nos soins en imposant les conditions aux limites adéquates.

À l'interface entre les deux fluides, la première condition devant être respectée est la continuité des vitesses.

$$\mathbf{u}_{m,i} = \mathbf{u}_{s,i} \quad (\text{IV.35})$$

où  $\mathbf{u}_{m,i}$  et  $\mathbf{u}_{s,i}$  désignent respectivement la vitesse à l'interface côté métal et côté sel.

Dans le repère local orthonormal direct  $(\mathbf{n}, \mathbf{t})$  où  $\mathbf{n}$  est la normale à l'interface dirigée du métal vers le sel (figure IV.5), cette condition se simplifie lorsque l'interface est fixe puisque  $\mathbf{u} \cdot \mathbf{n} = 0$ . Elle conduit alors à la continuité des vitesses tangentielles

$$\mathbf{u}_{m,i} \cdot \mathbf{t} = \mathbf{u}_{s,i} \cdot \mathbf{t} = u_{t,i} \quad (\text{IV.36})$$

En définissant le tenseur des contraintes par

$$\mathbf{T} = -p\mathbf{I} + \mu \left[ (\nabla \otimes \mathbf{u}) + (\nabla \otimes \mathbf{u})^T \right] \quad (\text{IV.37})$$

la seconde condition devant être respectée est l'équilibre des contraintes à l'interface

$$\mathbf{n} \cdot (\mathbf{T}_{s,i} - \mathbf{T}_{m,i}) = \gamma_{m/s} (\nabla \cdot \mathbf{n}) \mathbf{n} - \nabla_S \gamma_{m/s} \quad (\text{IV.38})$$

avec  $\gamma_{m/s}$  la tension interfaciale.

En considérant que la tension de surface est uniforme le long de l'interface ( $\nabla_S \gamma_{m/s} = 0$ ), l'équation précédente aboutit à la condition bien connue de continuité des contraintes tangentielles et de saut des contraintes normales à l'interface.

$$\mathbf{n} \cdot (\mathbf{T}_{s,i} - \mathbf{T}_{m,i}) = \gamma_{m/s} (\nabla \cdot \mathbf{n}) \quad (\text{IV.39})$$

$$\mathbf{n} \cdot (\mathbf{T}_{s,i} - \mathbf{T}_{m,i}) \times \mathbf{n} = 0 \quad (\text{IV.40})$$

Étant donné que la forme de l'interface a été déterminée en prenant en compte les effets de tension de surface, la condition de saut des contraintes (équ. IV.39) est respectée. Seules, les conditions de continuité des vitesses (équ. IV.36) et des contraintes tangentielles (équ. IV.40) doivent être implémentées dans le code commercial.

Deux méthodes permettant d'implémenter ces conditions dans Fluent<sup>®</sup> ont été testées. Nous pouvons imposer directement une vitesse tangentielle à l'interface satisfaisant les deux conditions (figure IV.5a), ou introduire un terme source  $\mathbf{f}_{ss}$  dans l'équation de la quantité de mouvement permettant de décrire les contraintes de cisaillement à l'interface (figure IV.5b).

Plus précisément, cette densité volumique de force  $\mathbf{f}_{ss}$  ( $\mathbf{f}_{ss} = \mathbf{f}_{ss} \cdot \mathbf{t}$ ) est imposée dans les cellules situées de part et d'autre de l'interface dans chacun des fluides et est définie par

$$\mathbf{f}_{ss} = \frac{a \tau_i}{v} \quad (\text{IV.41})$$

où  $a$  est l'aire interfaciale de la cellule,  $v$  son volume et  $\tau_i$  la contrainte de cisaillement qui s'écrit

$$\tau_i = \mu_m \frac{\partial u_{t,m}}{\partial n} = \mu_s \frac{\partial u_{t,s}}{\partial n} \quad (\text{IV.42})$$

avec  $u_{t,m}$  et  $u_{t,s}$  les vitesses tangentielles à l'interface dans le métal et le sel.

Il faut noter que l'écoulement est laminaire à proximité de l'interface puisque les sous-couches visqueuses sont résolues ce qui justifie l'emploi de la viscosité moléculaire de chaque fluide.

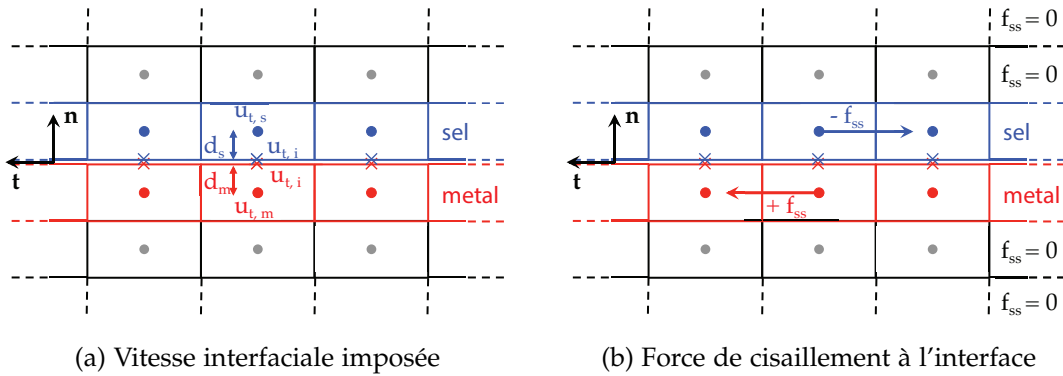


FIGURE IV.5: Schémas des méthodes de couplage entre les deux fluides

Pour déterminer les contraintes de cisaillement, les gradients de vitesse sont évalués à l'ordre 1.

$$\left. \frac{\partial u_{t,m}}{\partial n} \right|_i \approx \frac{u_{t,i} - u_{t,m}}{d_m} \quad (\text{IV.43})$$

$$\left. \frac{\partial u_{t,s}}{\partial n} \right|_i \approx \frac{u_{t,s} - u_{t,i}}{d_s} \quad (\text{IV.44})$$

$u_{t,i}$ ,  $u_{t,m}$ ,  $u_{t,s}$ ,  $d_m$  et  $d_s$  sont respectivement la vitesse tangentielle à l'interface, la vitesse tangentielle au centre des cellules adjacentes à l'interface dans le métal et dans le sel et la distance entre le centre de la cellule et l'interface côté métal et côté sel.

À partir de l'équation IV.42, il est possible de déduire la vitesse tangentielle à l'interface et la contrainte de cisaillement

$$u_{t,i} \approx \frac{\mu_s/d_s u_{t,s} + \mu_m/d_m u_{t,m}}{\mu_s/d_s + \mu_m/d_m} \quad (\text{IV.45})$$

$$\tau_i \approx \frac{\mu_s \mu_m (u_{t,s} - u_{t,m})}{\mu_s d_m + \mu_m d_s} \quad (\text{IV.46})$$

Les deux méthodes possibles permettant de réaliser le couplage entre les deux écoulements – à savoir imposer la vitesse interfaciale ou imposer une force de cisaillement dans les cellules adjacentes à l'interface – ont été validées sur un écoulement de Couette plan pour lequel la solution analytique est connue. Les détails sont donnés en annexe E.

### 2.2.3 Transfert de chaleur

Le problème thermique est traité en résolvant l'équation de convection-diffusion de l'énergie dans laquelle un terme source (la densité de puissance joule dissipée  $\chi$  définie par l'équation IV.26) est introduit.

$$\rho c_p (\mathbf{u} \cdot \nabla) T = \nabla \cdot \left( \left[ \lambda + \frac{\mu_t c_p}{Pr_t} \right] \nabla T \right) + \chi \quad (\text{IV.47})$$

$\lambda$  désigne la conductivité thermique,  $c_p$  la capacité calorifique massique et  $Pr_t$  le nombre de Prandtl turbulent calculé par le modèle RNG k- $\epsilon$ .

Étant donné que la convection naturelle n'est pas négligeable dans le sel alors qu'elle peut l'être dans le métal, la condition limite à la surface libre du sel doit être choisie avec précaution. Il convient de prendre en compte les échanges radiatifs intervenant entre la surface libre du sel (surface 1 sur la figure IV.1) et la paroi intérieure du creuset (surface 2) ainsi que les échanges

convectifs résultant de la circulation de l'argon situé au-dessus de la surface libre du sel.

Les échanges radiatifs entre les surfaces sont décrits à l'aide d'un modèle S2S (Surface-to-Surface) qui permet de calculer les facteurs de forme  $F_{i \rightarrow j}$  de la surface  $i$  sur la surface  $j$  pour les trois surfaces impliquées dans les échanges (surface 0, 1 et 2 de la figure IV.1). Les facteurs calculés par le modèle sont en accord avec ceux qui peuvent être déterminés analytiquement d'après les relations données par GUYER puisque la géométrie est relativement simple [Guy99]. À partir des valeurs de ces facteurs de forme, les radiosités  $J_0$ ,  $J_1$  et  $J_2$  sont déterminées et les flux de chaleur radiatifs à la surface libre  $\varphi_1$  et à la paroi  $\varphi_2$  sont déduits d'après les équations suivantes

$$J_0 = \sigma_B T_0^4 \quad (\text{IV.48})$$

$$J_1 = \varepsilon_s \sigma_B T_{w1}^4 + (1 - \varepsilon_s) [F_{1 \rightarrow 2} J_2 + F_{1 \rightarrow 0} J_0] \quad (\text{IV.49})$$

$$J_2 = \varepsilon_c \sigma_B T_{w2}^4 + (1 - \varepsilon_c) [F_{2 \rightarrow 1} J_1 + F_{2 \rightarrow 0} J_0 + F_{2 \rightarrow 2} J_2] \quad (\text{IV.50})$$

$$\varphi_1 = J_1 - (F_{1 \rightarrow 2} J_2 + F_{1 \rightarrow 0} J_0) \quad (\text{IV.51})$$

$$\varphi_2 = J_2 - [F_{2 \rightarrow 1} J_1 + F_{2 \rightarrow 0} J_0 + F_{2 \rightarrow 2} J_2] \quad (\text{IV.52})$$

où  $T_{w1}$  et  $T_{w2}$  sont respectivement les températures moyennes des surfaces 1 et 2,  $T_0$  la température de l'argon (mesurée expérimentalement à environ 77 °C soit 300 K),  $\varepsilon_s$  et  $\varepsilon_c$  les émissivités respectives du sel et du creuset et  $\sigma_B$  la constante de Stefan-Boltzmann égale à  $5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$ .

À la surface extérieure latérale et à la surface supérieure du creuset en graphite (surfaces 3 et 4), les échanges sont supposés uniquement radiatifs. Au fond du creuset, le flux de chaleur est purement conductif (surface 5).

### 2.3 Calcul du transfert de masse

Une fois les écoulements obtenus, le calcul du transfert de masse à l'interface est réalisé en résolvant une équation de transport pour chaque espèce  $i$  intervenant dans le bilan de la réaction chimique (éq. III.3)

$$\rho \frac{\partial w_i}{\partial t} + \rho \nabla \cdot (w_i \mathbf{u}) = \nabla \cdot \left( \left[ \rho D_i + \frac{\mu_t}{Sc_t} \right] \right) \quad (\text{IV.53})$$

où  $w_i$  est la fraction massique de l'espèce  $i$ ,  $D_i$  le coefficient de diffusion et  $Sc_t$  le nombre de Schmidt turbulent calculé par le modèle RNG k- $\epsilon$ .

La cinétique chimique ne semblant pas être l'étape limitante dans nos expériences, les concentrations des solutés mesurées expérimentalement à l'équilibre sont imposées comme conditions aux limites à l'interface sel-métal.

Les coefficients de diffusion des différentes espèces dans l'antimoine ou dans le fluorure de lithium étant indisponibles dans la littérature, nous avons choisi d'utiliser le modèle de Stokes-Einstein pour les estimer [Iid88].

$$D_j = \frac{k_B T}{5.5 \left( \frac{v}{N_A} \right)^{1/3} \mu} \quad (\text{IV.54})$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann ( $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ),  $N_A$  le nombre d'Avogadro ( $N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ),  $v$  le volume molaire du soluté et  $\mu$  la viscosité du solvant.

La validité de ce modèle a pu être comparée à des mesures expérimentales du coefficient de diffusion du chlorure de cérium (III) dans l'eutectique LiCl–KCl réalisé par IIZUKA [Iiz98].

$$\log D_{\text{CeCl}_3} = -2.69 - \frac{1670}{T} \quad (\text{IV.55})$$

On constate sur la figure IV.6 que le modèle de Stokes-Einstein permet d'évaluer correctement le coefficient de diffusion du cérium dans le sel fondu. Les coefficients de diffusion des différentes espèces utilisées par la suite sont regroupés dans l'annexe A.

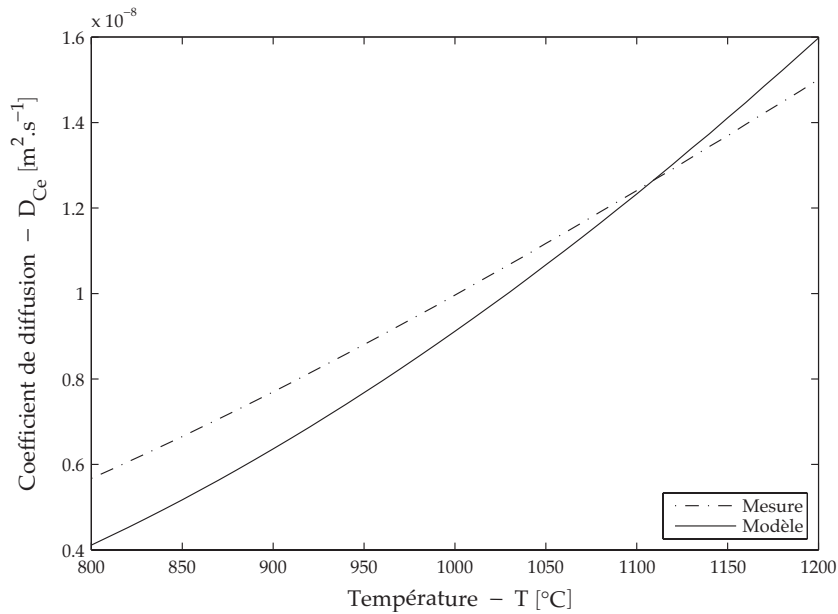


FIGURE IV.6: Comparaison du coefficient de diffusion du cérium ( $\text{CeCl}_3$ ) dans LiCl–KCl calculé par le modèle de Stokes-Einstein et mesuré expérimentalement [Iiz98]

## 3 RÉSULTATS OBTENUS

## 3.1 Détermination de la forme statique de l'interface

La première étape du calcul consiste à déterminer la forme de l'interface sel-métal en l'absence de modulation du champ magnétique. Le calcul est réalisé en transitoire à partir d'une interface plane. Pour obtenir un champ magnétique comparable à celui de l'expérience, l'intensité efficace du courant circulant dans l'inducteur est fixée à 390 A et sa fréquence à 14 kHz.

Afin de déterminer précisément la forme de l'interface, il convient d'utiliser un maillage suffisamment fin tout en veillant à optimiser le nombre de mailles pour limiter les temps de calcul. Ce compromis a été trouvé en construisant un maillage régulier constitué de cellules rectangulaires de  $0.5 \times 0.5$  mm dans les deux fluides (figure IV.7).

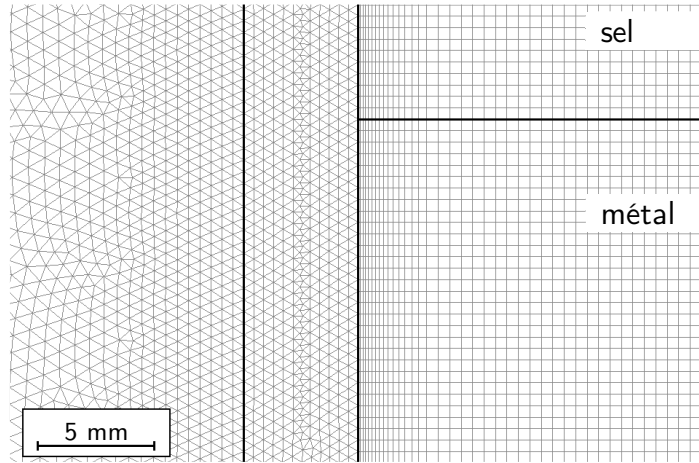


FIGURE IV.7: Maillage utilisé pour le calcul de la forme de l'interface

Pour limiter l'amplitude des oscillations de l'interface qui apparaissent lorsque celle-ci commence à se déformer suite à l'imposition du champ magnétique au temps  $t = 0$  s, la viscosité des deux fluides est artificiellement augmentée.

Cette approche est valable dans la mesure où la pression dynamique du fluide ( $\rho_m U_m^2/2$ ) est négligeable devant la pression magnétique ( $B^2/2\mu_0$ ). Ceci peut être vérifié en comparant la hauteur  $h_d$  résultant de l'équilibre de la pression dynamique et de la gravité à la hauteur  $h_{em}$  (eq. IV.8) caractéristique de la déformation de l'interface sous l'effet de la pression électromagnétique. À partir de la valeur de la vitesse  $U_m$  estimée à la section 1.3, on obtient  $h_d \sim 0.1$  mm. Cette valeur, négligeable devant  $h_{em}$ , confirme qu'il n'est pas nécessaire de prendre en compte la pression dynamique pour déterminer la forme de l'interface sel-métal.



L'augmentation des viscosités conduit à un amortissement plus rapide des oscillations de l'interface permettant de réduire le temps de calcul nécessaire à l'établissement de la solution stationnaire. En multipliant les viscosités par un facteur 10 000, le temps de relaxation  $a^2/\nu$ , où  $\nu = \mu/\rho$  est la viscosité cinématique, est estimé à 1.5 s dans le métal. Un temps de simulation d'une minute doit donc être amplement suffisant pour déterminer la forme statique de l'interface. Pour s'assurer que le nombre de courant soit inférieur à 0.25, le pas de temps  $\Delta t$  choisi est de 1 ms.

L'évolution de l'interface sel-métal dans le temps est représentée sur les figures IV.8a à IV.8d. Comme on pouvait s'y attendre, l'interface est stabilisée après environ 2 s de calcul (figure IV.8d).

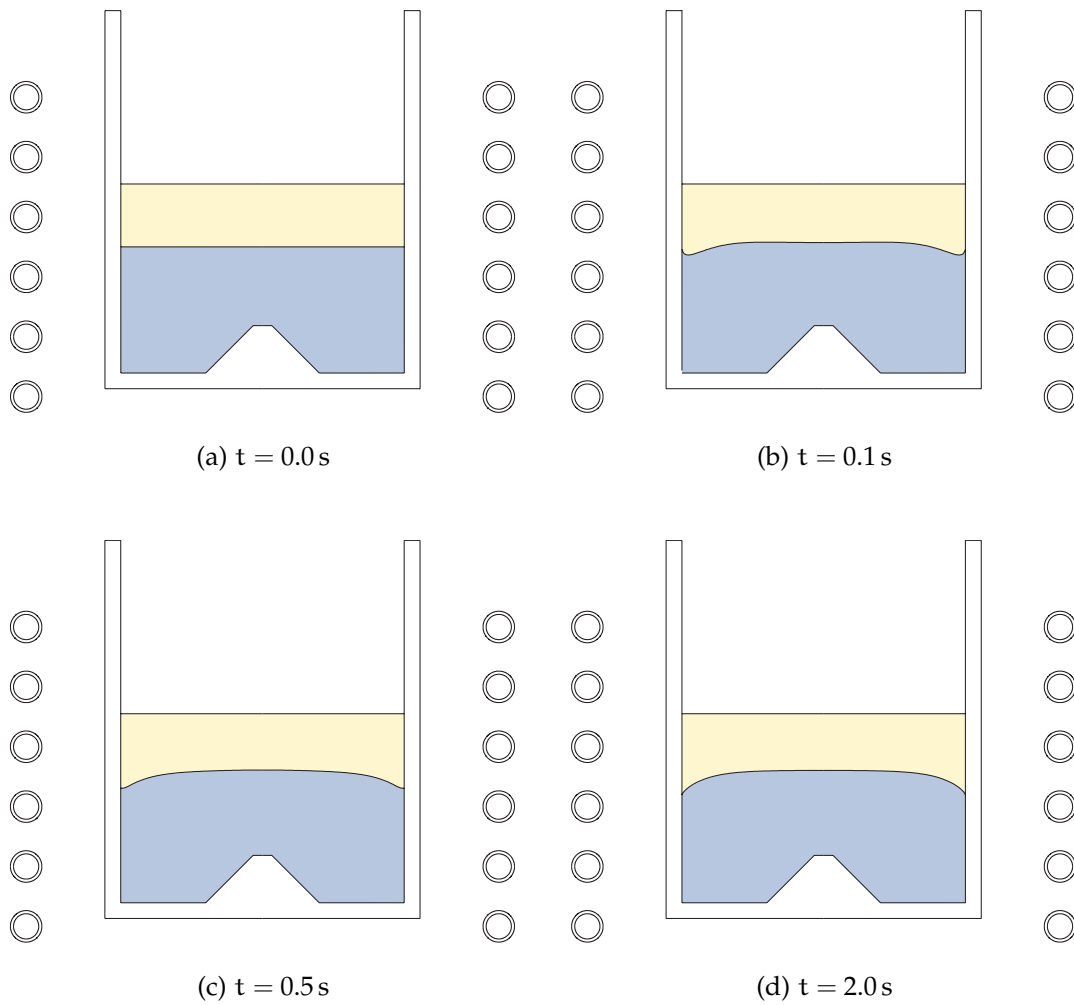


FIGURE IV.8: Visualisation de l'interface sel-métal à différents instants

Les oscillations de l'interface sont visibles sur la figure IV.9 qui représente l'altitude  $z_i$  du centre de l'interface (en  $r = 0$ ) en fonction du temps. On observe seulement trois oscillations avant la stabilisation de l'interface au bout de 1.5 s ce qui est conforme à l'ordre de grandeur donné plus haut.

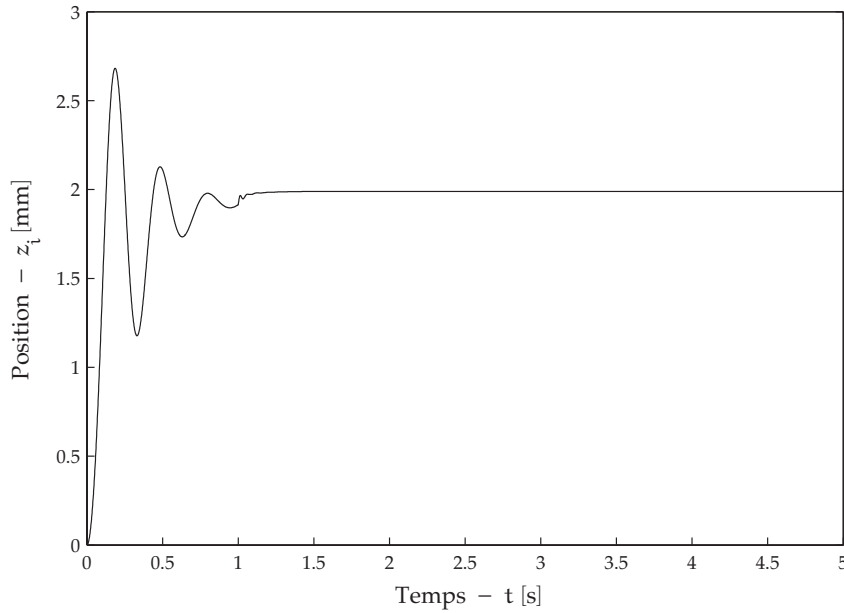


FIGURE IV.9: Altitude du centre de l'interface calculée numériquement –  $z_i = 0$  mm à  $t = 0$  s

La hauteur du dôme calculée concorde avec l'ordre de grandeur estimé à la section 1.3. Suivant la manière dont on la définit, cette hauteur est comprise entre 2 mm (distance par rapport à la position initiale de l'interface) et 7.8 mm (entre les points le plus haut et le plus bas de l'interface).

### 3.2 Champs de vitesse et de température calculés

Une fois la position de l'interface déterminée, un nouveau maillage présenté sur la figure IV.10 a été construit à partir de la solution précédente. Pour décrire convenablement les sous-couches visqueuses, le maillage a été raffiné de part et d'autre de l'interface. L'épaisseur des mailles est désormais de 0.1 mm.

Les écoulements turbulents dans chacune des phases ont été calculés en prenant en compte les forces électromagnétiques ainsi que la convection naturelle dans le sel.

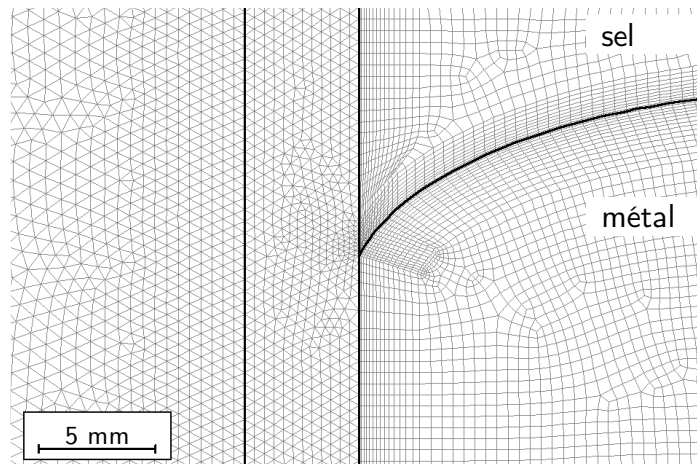


FIGURE IV.10: Maillage utilisé pour le calcul des écoulements turbulents

La densité de puissance joule dissipée ainsi que le champ de température obtenus sont présentés sur la figure IV.11. Par souci de lisibilité, ces grandeurs ne sont pas représentées dans le creuset en graphite. Il convient toutefois de noter que la majeure partie de la puissance y est localisée. Sur les 5.1 kW répartis entre le fluorure de lithium, l'antimoine et le graphite, environ 83 % sont dissipés dans le creuset contre seulement 16.8 % dans le métal. Ce résultat confirme que très peu de courants induits se développent dans le sel du fait de sa faible conductivité électrique. Le chauffage de la phase saline est donc assuré par contact avec le métal liquide et la paroi du creuset.

Les pertes thermiques sont très majoritairement radiatives (table IV.1). Le résultat de cette simulation nous indique qu'environ 3.8 kW sont perdus par rayonnement à la surface faisant face au creuset froid (surface 4). Cette valeur, qui représente 75 % des pertes totales, permet d'appréhender le rôle essentiel du creuset froid dans ces expériences. Sans sa présence, la température dans l'enceinte serait beaucoup plus élevée rendant les expériences impossibles à réaliser.

Creuset	4243 W (83 %)	Radiative	5021 W (98 %)
Métal	857 W (17 %)	Convective	86 W ( 2 %)
Sel	8 W (<1 %)	Conductive	1 W (<1 %)
Total	5108 W	Total	5108 W

(a) Puissance joule dissipée

(b) Pertes thermiques

TABLE IV.1: Répartition de la puissance dissipée et des flux de chaleur simulés numériquement

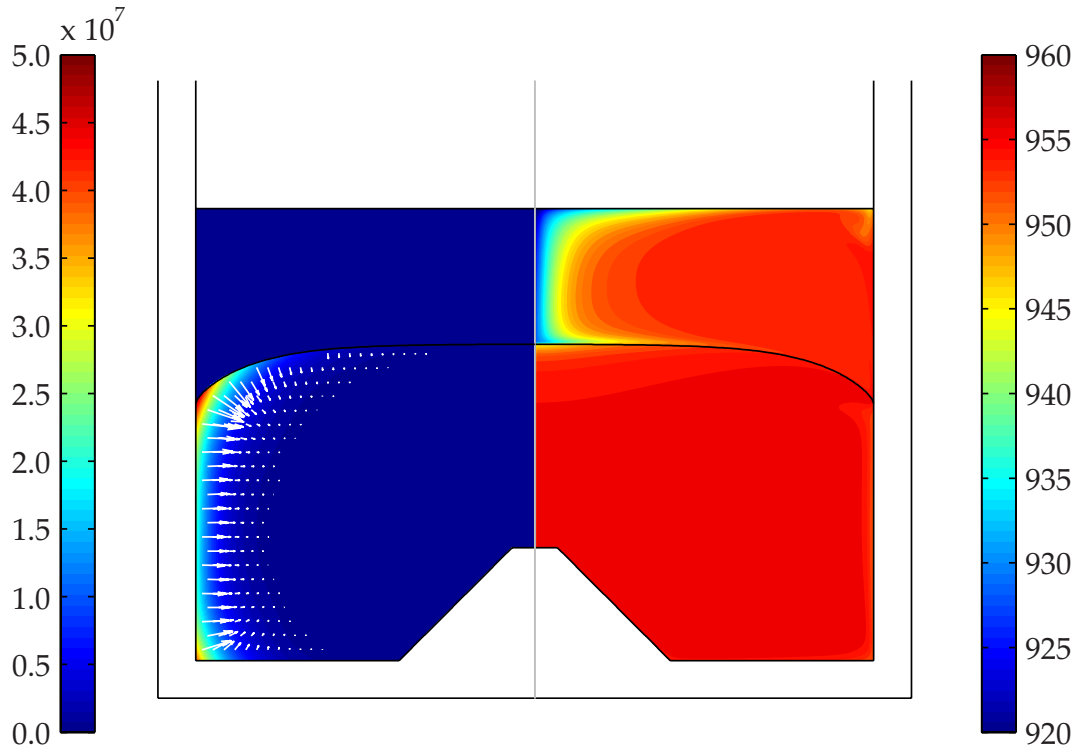


FIGURE IV.11: Densité de puissance joule  $\chi$  en  $\text{W m}^{-3}$  (gauche) et champ de température  $T$  en  $^{\circ}\text{C}$  (droite) calculés dans les deux fluides ; les flèches blanches représentent la densité de force électromagnétique (en  $\text{N m}^{-3}$ )

Les températures moyennes obtenues dans chacune des phases sont parfaitement en accord avec celles mesurées lors des expériences. La température moyenne du métal liquide est de  $955^{\circ}\text{C}$  alors que celle du sel approche  $953^{\circ}\text{C}$  (figure IV.11).

Le champ de température dans l'antimoine est quasiment homogène puisque l'écart entre le point le plus froid et le plus chaud est inférieur à  $10^{\circ}\text{C}$ . Comme on pouvait s'y attendre, la situation est assez différente dans le sel fondu où l'on observe des écarts de températures de l'ordre de  $40^{\circ}\text{C}$  entre le point le plus froid situé au centre de la surface libre et la paroi du creuset.

Les forces électromagnétiques responsables de la déformation de l'interface et de la mise en mouvement du métal sont localisées dans la région où la densité de puissance dissipée est maximale c'est-à-dire dans l'épaisseur de peau électromagnétique. Comme précédemment, les forces développées dans le creuset ne sont pas représentées sur la figure IV.11.

Les écoulements calculés sont présentés sur la figure IV.12. Dans le métal, les forces électromagnétiques donnent naissance à un écoulement constitué de deux vortex contrarotatifs. La vitesse moyenne est d'environ  $6.6 \text{ cm s}^{-1}$  ce qui est légèrement supérieur à l'ordre de grandeur donné à la section 1.3.

Le plus petit vortex ramène le métal du centre du bain vers les parois du creuset le long de l'interface sel-métal dont la vitesse moyenne est de  $8.3 \text{ cm s}^{-1}$ . Le sel est alors entraîné dans la même direction. L'écoulement dans la couche saline est donc constitué d'un unique vortex dont la vitesse demeure toutefois bien plus faible que dans le métal puisqu'elle atteint  $1.5 \text{ cm s}^{-1}$ . L'impact de la convection naturelle sur l'écoulement a été étudié en réalisant un calcul sans prendre en compte la force thermo-gravitaire. La vitesse moyenne obtenue s'élève alors à  $1.3 \text{ cm s}^{-1}$  ce qui nous permet de confirmer que la convection naturelle n'est pas négligeable dans le sel même si l'écoulement est principalement entraîné par la couche de métal.

Les nombres de Prandtl et de Schmidt turbulents ayant un impact déterminant sur les transferts de chaleur et de masse, nous avons vérifié que les valeurs calculées par le modèle RNG k- $\epsilon$  étaient cohérentes avec les corrélations que l'on peut trouver dans la littérature. L'évaluation de ces nombres est d'autant plus importante qu'ils dépendent du fluide considéré. Par exemple, le nombre de Prandtl dans les métaux liquides est supérieur à l'unité alors qu'il est de l'ordre de 0.85 dans l'eau.

JISCHA et RIEKE ont compilé différentes mesures expérimentales des nombres de Prandtl et de Schmidt turbulents et en ont déduit qu'il est possible d'exprimer ces quantités à partir des nombres de Prandtl et de Schmidt [Jis79].

$$\text{Pr}_t = C + \frac{B}{\text{Pr}} \quad (\text{IV.56})$$

$$\text{Sc}_t = C + \frac{B}{\text{Sc}} \quad (\text{IV.57})$$

où  $C = 0.85$  et  $B$  est une constante qui varie entre 0.005 et 0.05 suivant la valeur du nombre de Reynolds. Le nombre de Reynolds n'étant pas très élevé dans nos écoulements,  $B$  est pris égal à 0.05.

Les nombres de Prandtl de l'antimoine et du fluorure de lithium étant respectivement de 0.013 et 2.48, la corrélation donnée par l'équation IV.56 conduit à un nombre de Prandtl turbulent de 4.77 dans le métal et de 0.87 dans le sel quand le modèle donne respectivement  $\text{Pr}_{t,m} = 1.52$  dans la phase métallique et  $\text{Pr}_{t,s} = 0.79$  dans la phase saline. La valeur calculée dans le sel est en accord avec la corrélation alors que le nombre de Prandtl turbulent est peut être sous-évalué dans le métal mais reste acceptable dans la mesure où la température  $y$  est presque homogène.

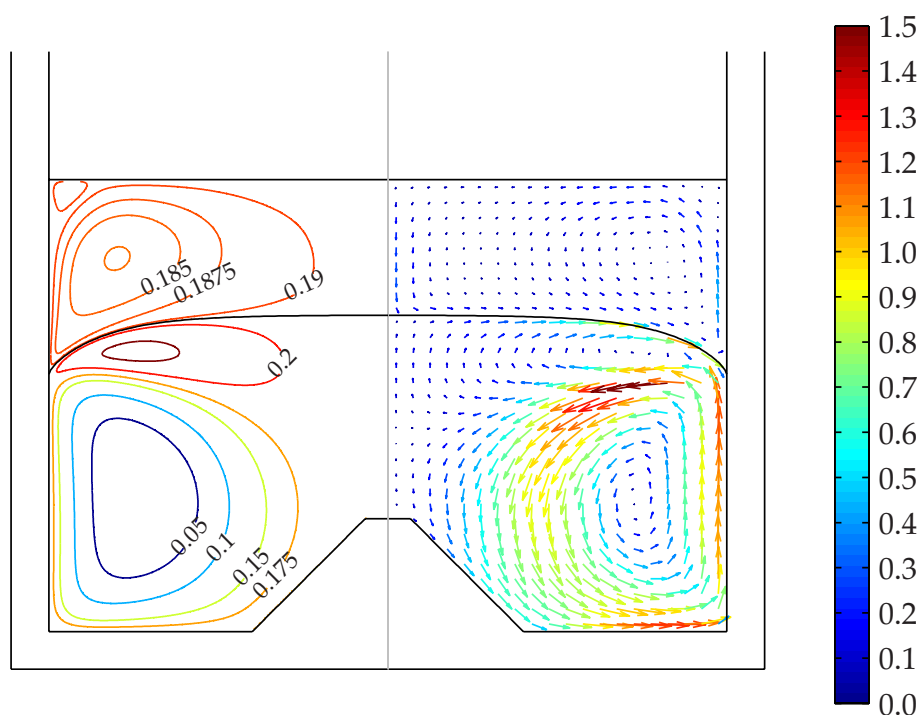


FIGURE IV.12: Lignes de courant et champ de vitesse calculés dans les deux fluides ; les vitesses sont données en  $\text{cm s}^{-1}$

### 3.3 Transfert de masse calculé

Une fois les écoulements établis, nous avons vérifié que l'hypothèse utilisée pour interpréter les données expérimentales était valide avant de simuler l'extraction du cérium de la phase saline vers la phase métallique.

Le modèle de la double couche repose sur l'hypothèse que le transfert de masse est limité par la diffusion dans les sous-couches chimiques ce qui suppose que la résistance au transfert du bain est négligeable. Ce modèle est donc valable si les phases sont homogènes à chaque instant ce qui peut être vérifié en déterminant le temps de mélange dans chacune des phases. Une zone riche en soluté (cérium) a donc été définie localement et un calcul instationnaire a permis de déduire le temps nécessaire à l'homogénéisation de la solution.

Les calculs ont été réalisés dans les deux fluides. Que ce soit dans le sel ou le métal, les temps nécessaires à l'homogénéisation des phases sont très rapides comme on peut le voir sur la figure IV.13 qui présente l'évolution de la concentration de cérium dans la phase métallique.

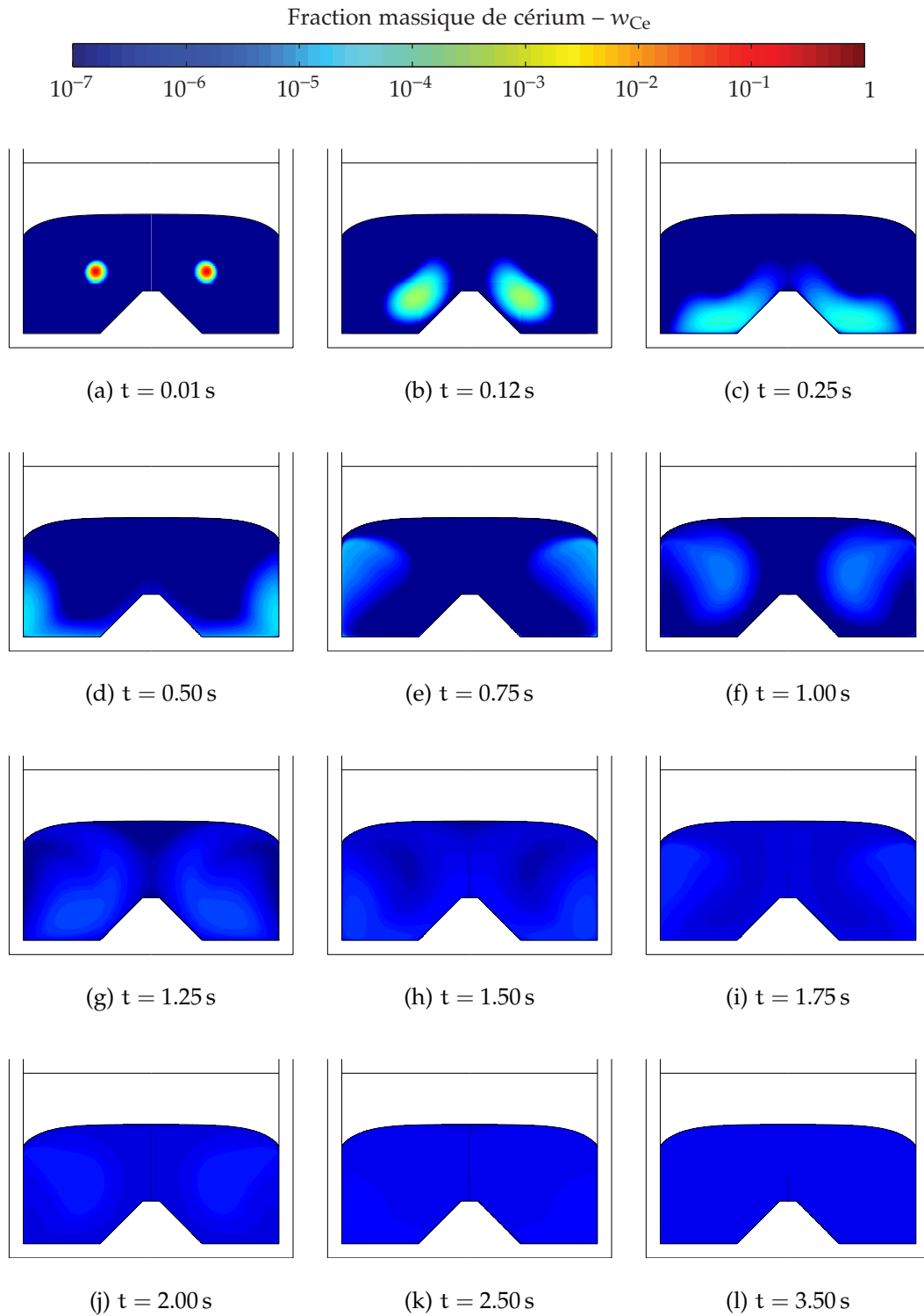


FIGURE IV.13: Visualisation du champ de concentration de cérium dans la phase métallique

Les transferts de cérium ont ensuite été calculés en considérant que 75 % du cérium est extrait dans la phase métallique afin de comparer les résultats obtenus aux expériences réalisées. Pour décrire les sous-couches chimiques, le maillage à l'interface a une nouvelle fois été raffiné au voisinage de l'interface ; la hauteur des mailles à l'interface est désormais de 1  $\mu\text{m}$ .

Le transfert étant contrôlé par la diffusion des espèces réactives à l'interface, les fractions massiques correspondant à l'équilibre ont été imposées à l'interface :  $w_{\text{Li}} = 4.76 \cdot 10^{-3}$ ,  $w_{\text{Ce}} = 10.03 \cdot 10^{-3}$  et  $w_{\text{CeF}_3} = 33.57 \cdot 10^{-3}$ . Les compositions initiales des phases ont été prises égales à celles des expériences à savoir 10 mol % de Li dans l'antimoine et 2 mol % de  $\text{CeF}_3$  dans le fluorure de lithium. Les fractions massiques initiales sont donc  $w_{\text{Li}} = 6.29 \cdot 10^{-3}$  dans le métal et  $w_{\text{CeF}_3} = 13.43 \cdot 10^{-2}$  dans le sel.

Le calcul est réalisé sur un temps de 15 min qui semble suffisamment long au vu des cinétiques de transfert qui ont été mesurées expérimentalement. Pour chaque espèce, les temps caractéristiques du transfert ont été déterminés en traçant l'évolution de sa fraction massique en fonction du temps. Les résultats obtenus pour les différentes espèces réactives sont très proches puisque les coefficients de diffusion sont voisins. Il semblerait néanmoins que le transfert de masse soit limité par la diffusion dans le sel car les temps caractéristiques du fluorure de cérium et du fluorure de lithium sont de 2.38 min alors que ceux du lithium et du cérium dans la phase métallique sont respectivement de 2.06 min et 2.10 min. La comparaison de l'évolution de la fraction massique calculée et mesurée expérimentalement (exp. #A) est présentée sur la figure IV.14. Le résultat est étonnamment bon au vu des hypothèses réalisées puisque le coefficient de transfert de masse calculé numériquement est de  $2.81 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$  contre  $2.44 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ .

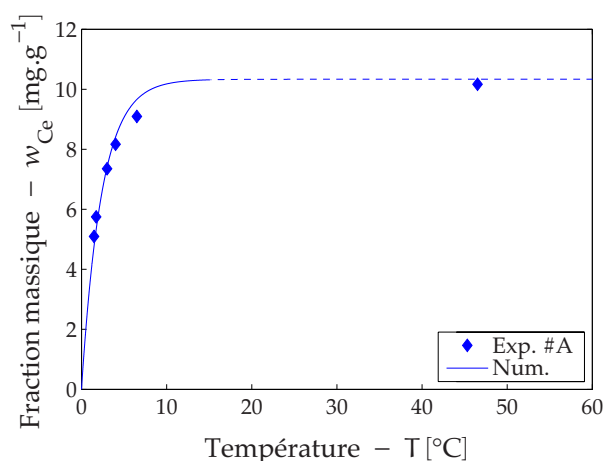


FIGURE IV.14: Comparaison de l'évolution des fractions massiques de cérium mesurées (exp. #A) et calculées dans le métal



## CONCLUSION

La simulation numérique du réacteur expérimental dans la configuration dans laquelle les expériences #A à #G ont été menées a été réalisée. Pour simplifier le calcul faisant intervenir des couplages forts entre l'électromagnétisme, la thermique, l'hydrodynamique et la déformation de l'interface, de nombreuses hypothèses simplificatrices ont été faites. La symétrie du réacteur a notamment été exploitée pour réaliser un calcul 2D-axisymétrique et certains couplages ont été simplifiés. Ne pouvant simuler le creuset froid, l'intensité du courant circulant dans l'inducteur a été corrigée de sorte à générer un champ magnétique d'intensité comparable.

La procédure de simulation a été décomposée en trois étapes successives permettant de calculer dans un premier temps la forme de l'interface, puis les écoulements turbulents et le champ de température avant de pouvoir déterminer le transfert de masse à l'interface.

Pour calculer la forme de l'interface, nous avons opté pour la même stratégie que celle utilisée par DELANNOY. La hauteur du dôme déduite est en accord avec la valeur attendue.

Les écoulements turbulents ont ensuite été déterminés en réalisant un second maillage dans lequel l'interface est considérée comme fixe. Les équations de la quantité de mouvement, de la thermique et de l'électromagnétisme ont été résolues dans chacune des phases. La turbulence a été décrite à l'aide d'un modèle RNG  $k-\epsilon$  et le couplage entre les deux écoulements a été implémenté dans le logiciel commercial utilisé. Les résultats du calcul confirment que l'écoulement dans la phase saline est assuré en partie par l'entraînement visqueux par la couche métallique mais aussi par la convection naturelle dans le sel. Les vitesses obtenues sont en accord avec les ordres de grandeur et le champ de température est conforme à celui qui a été mesuré expérimentalement.

Enfin, les transferts de masse ont pu être calculés à partir des champs de vitesses résolus. Dans un premier temps, nous avons vérifié que les résistances au transfert sont négligeables dans le cœur des bains pour déterminer la pertinence du modèle de la double couche utilisé pour interpréter les résultats expérimentaux. Les transferts de masse ont ensuite été calculés en imposant les concentrations correspondantes à l'équilibre thermodynamique observé expérimentalement. Les résultats obtenus sont en accord avec les mesures expérimentales. Ils permettent de confirmer le contrôle diffusif des transferts à l'interface et semblent indiquer que le transfert est limité par la diffusion dans le sel. Il convient toutefois de nuancer ce résultat au vu des hypothèses réalisées.





---

## CONCLUSION

---

Le travail présenté dans ce mémoire s'inscrit dans le cadre du PCR ANSF visant à étudier les applications nucléaires des sels fondus. Ces milieux sont envisagés pour servir de combustibles et de caloporteurs dans le concept de réacteur à sels fondus de génération IV. Ils sont également pressentis pour retraiter les combustibles usés par voie pyrochimique. Parmi les procédés envisagés, deux voies prometteuses ont été identifiées : la voie électrolytique et l'extraction réductrice liquide-liquide. Cette étude s'est focalisée sur les potentialités offertes par la seconde option qui permet de transférer des éléments initialement en solution dans un sel fondu vers un alliage métallique au moyen d'une réaction d'oxydo-réduction se déroulant à l'interface entre les deux phases immiscibles. Si la plupart des travaux réalisés jusqu'alors ont essentiellement porté sur l'aspect thermodynamique de l'extraction, très peu d'études relatives à la cinétique des échanges ont été menées alors qu'elle est pourtant indispensable au développement d'un tel procédé.

Ces travaux ont permis d'étudier expérimentalement les cinétiques d'extraction de trois lanthanides (cérium, néodyme et samarium) contenus dans du fluorure de lithium. L'antimoine a été retenu comme solvant métallique du fait de ses propriétés physiques intéressantes et nous avons utilisé du lithium comme agent réducteur. La singularité de ces travaux repose plus particulièrement sur le dispositif mis en place pour étudier les transferts. Les études précédentes ayant démontré l'importance de l'agitation des phases, nous avons employé un four à induction pour assurer à la fois le chauffage et le brassage des deux fluides en contact. Pour accélérer les cinétiques des échanges, le champ magnétique a été modulé en amplitude de sorte à permettre d'exciter le premier mode propre d'oscillation de l'interface.

Afin de valider le protocole expérimental, deux essais ont été réalisés avec du cérium. Les cinétiques ont été déterminées en prélevant des échantillons dans les deux phases à différents instants après la mise en contact des deux solvants. Les analyses de ces échantillons ont été réalisées par ICP-AES et les résultats ont été interprétés en s'appuyant sur le modèle de la double couche de diffusion pour déterminer les constantes de transfert de masse.

Ces deux premiers essais ont confirmé la reproductibilité des expériences et nous ont permis de valider le protocole mis en œuvre. Ils mettent également en évidence des cinétiques très rapides puisque l'équilibre est atteint en quelques minutes.

Les expériences suivantes portant sur l'extraction du cérium, du néodyme et du samarium ont confirmé cette première observation. Dans tous les cas, les constantes de temps caractéristiques sont très proches et inférieures à 3 min ce qui nous permet de conclure que la cinétique des échanges est contrôlée par la diffusion des espèces réactives au voisinage de l'interface et non par la cinétique chimique. La comparaison des premiers essais de reproductibilité avec les expériences suivantes sur le cérium confirme cette conclusion puisque les cinétiques mesurées diffèrent alors que les conditions opératoires sont identiques du point de vue chimique mais pas du point de vue hydrodynamique.

L'influence de l'agitation de l'interface engendrée par la modulation a été étudiée sur l'extraction du cérium et a été comparée à une expérience réalisée sans modulation. Cet essai met en évidence que l'agitation de l'interface n'a pas d'effet significatif sur la cinétique des échanges contrairement à ce qui a pu être observé sur des essais réalisés par CARITEAU et SAADI sur une maquette en mercure. L'augmentation de l'aire interfaciale est en effet très limitée et les écoulements causés par le brassage électromagnétique mono-fréquence sont suffisamment turbulents.

Les rendements d'extraction ont également été mesurés et confrontés aux prédictions thermodynamiques réalisées sans prendre en compte les interactions des fluorures de lanthanides dans le sel fondu faute de donnée accessible. Contrairement à ces prévisions, le cérium est, des trois lanthanides étudiés, l'espèce la plus facilement extraite suivi du néodyme et du samarium. Cette observation nous laisse penser que les interactions du samarium avec le fluorure de lithium sont plus importantes que celles du néodyme avec le solvant salin elles-mêmes supérieures à celles du cérium avec le fluorure de lithium. Par ailleurs, les facteurs de récupération sont compris entre 50 et 75 % dans les conditions expérimentales ce qui confirme la nécessité de réaliser plusieurs boucles pour récupérer plus de 99 % des lanthanides.

Les résultats expérimentaux obtenus sur les extractions individuelles des lanthanides ont également été confirmés par une expérience de co-extraction du cérium, du néodyme et du samarium.

Il serait intéressant de poursuivre les investigations expérimentales dans deux directions. Des études thermodynamiques approfondies pourraient être menées en faisant varier les concentrations initiales de lithium dans l'alliage métallique par exemple. Ces études nous permettraient alors d'enrichir les données relatives à l'utilisation de l'antimoine qui s'avère être un solvant mé-

allique d'intérêt qui pourtant est resté très peu étudié. D'autre part, les trois lanthanides étudiés ont un comportement proche, ils pourraient donc être pertinent d'étudier des éléments ayant un comportement chimique différent. L'expérience ne permettant pas de travailler avec des actinides, on pourrait imaginer utiliser du tétrafluorure de zirconium qui a un comportement voisin de l'uranium.

La seconde partie de cette étude visait à simuler le réacteur expérimental. Ce travail a été réalisé à l'aide d'un logiciel commercial et de nombreuses approximations ont été nécessaires pour réaliser cette simulation. Le calcul a notamment été divisé en trois étapes successives.

La forme statique de l'interface sel-métal a été calculée dans un premier temps. La hauteur du dôme calculée est en accord avec l'ordre de grandeur attendu. La forme de l'interface obtenue a ensuite été utilisée pour reconstruire un second maillage permettant de décrire les sous-couches visqueuses à l'interface sel-métal. Les écoulements turbulents ont été déterminés en prenant en compte le brassage électromagnétique dans la phase métallique. Dans la phase saline, nous avons pu établir que l'écoulement est engendré par l'entraînement visqueux par le métal liquide et par la convection naturelle qui n'est pas négligeable. Pour coupler les deux écoulements, nous avons implémenté les conditions aux limites de continuité des contraintes tangentielles et des vitesses à l'interface dans le code commercial. Les vitesses obtenues confirment que les écoulements sont turbulents et les champs de températures calculés sont en accord avec la température mesurée dans les expériences.

La validité du modèle de la double couche de diffusion utilisé pour interpréter les résultats expérimentaux a été confirmée par la simulation. Nous avons pu vérifier que les résistances aux transferts dans le cœur des bains sont négligeables devant celles de l'interface puisque le temps nécessaire à l'homogénéisation des deux phases est de quelques secondes seulement.

L'extraction du cérium a ensuite été simulée et confrontée aux données expérimentales. Les résultats obtenus sont très proches des mesures effectuées dans le réacteur. Ce résultat peut paraître surprenant au vu des hypothèses faites. Il serait pertinent de simuler le réacteur expérimental dans la configuration des expériences de reproductibilité afin de déterminer dans quelle mesure l'hydrodynamique affecte les cinétiques de transfert. Il est évident que le modèle peut être amélioré. Sa plus grande faiblesse repose certainement sur l'utilisation de lois de paroi standard à l'interface faute de données relatives à l'amortissement de la turbulence à une interface liquide-liquide. Une simulation numérique directe d'un écoulement stratifié sel-métal dans un canal pourrait nous permettre de déterminer des lois de paroi plus adaptées à la résolution du problème.

De manière générale, cette étude souligne l'intérêt que peut présenter le brassage électromagnétique dans un procédé d'extraction réductrice liquide-liquide. Tant les expériences que la simulation numérique prouvent que le brassage électromagnétique s'avère être très efficace. Il faut notamment noter que toutes les études antérieures ont prouvé que l'agitation des deux fluides en contact est essentielle lors d'une opération d'extraction réductrice. La piste de l'induction électromagnétique offre donc une solution technologique intéressante dans la mesure où elle permet de combiner le chauffage des deux solvants et leur brassage sans contact matériel.







---

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [Ack97] J. ACKERMAN et al., *Treatment of wastes in the IFR fuel cycle*, Prog. Nucl. Energ. **31**, pp. 141–154, 1997.
- [And60] H. ANDERSON et L. ASPREY, *Solvent Extraction Process for Plutonium*, U.S. Patent # 2 924 506, 1960.
- [Baa95] E. BAAKE et al., *Extension of the k- $\epsilon$  model for the numerical simulation of the melt flow in induction crucible furnaces*, Met. Mat. Trans. B **26**, pp. 529–536, 1995.
- [Baa01] E. BAAKE et al., *Heat and mass transfer in turbulent flows with several recirculated flow eddies*, Magnetohydrodynamics **37**, pp. 13–22, 2001.
- [Baa03] E. BAAKE et al., *Turbulent flow dynamics, heat transfer and mass exchange in the melt of induction furnaces*, COMPEL **22**, pp. 39–47, 2003.
- [Ban04] S. BANERJEE, D. LAKEHAL et M. FULGOSI, *Surface divergence models for scalar exchange between turbulent streams*, Int. J. Multiphase Flow **30**, pp. 963–977, 2004.
- [Bar77] I. BARIN, O. KNACKE et O. KUBASCHEWSKI, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances : Supplement*, Springer-Verlag, Berlin – New York, 1977.  
ISBN 978-0-387-08031-4.
- [Ber00] V. BERTHOU, *Le concept TASSE (Thorium ADS with simplified fuel cycle for long term energy production)*, Thèse de doctorat, Université d'Évry-Val-d'Essonne, 2000.
- [Bet57a] E.S. BETTIS et al., *The aircraft reactor experiment – Design and construction*, Nucl. Sci. Eng. **2**, pp. 804–825, 1957.
- [Bet57b] E.S. BETTIS et al., *The aircraft reactor experiment – Operation*, Nucl. Sci. Eng. **2**, pp. 841–853, 1957.
- [Bet70] E. BETTIS et R. ROBERTSON, *The design and performance features of a single-fluid molten-salt breeder reactor*, Nucl. Appl. Technol. **8**, pp. 190–207, 1970.

- [Bou98] S. BOURDREZ, J. ETAY et Y. FAUTRELLE, *Free mode determination on an electromagnetically shaped free surface*, tome 182, chapitre 50, pp. 745–752, American Institute of Aeronautics and Astronautics 1998.
- [Bou00] M. BOURGEOIS, *Retraitement du combustible – Procédés, ingénierie et usines*, Techniques de l'Ingénieur **BN3652**, 2000.
- [Bou96] J. BOUTEILLON et J.-C. POIGNET, *Constantes électrochimiques des sels fondus*, Techniques de l'ingénieur **K825**, 1996.
- [BP12] *BP Statistical Review of World Energy*, 2012.
- [Bra92] J. BRACKBILL, D. KOTHE et C. ZEMACH, *A continuum method for modeling surface tension*, J. Comput. Phys. **100**, pp. 335–354, 1992.
- [Bre05] J.-L. BRETONNET, *Conductivité électrique des métaux liquides*, Techniques de l'ingénieur **M69**, 2005.
- [Bri57] R. BRIANT et A. WEINBERG, *Molten fluorides as power reactor fuels*, Nucl. Sci. Eng. **2**, pp. 797–803, 1957.
- [Bur00] M. BURTY et al., *Contribution to fundamental study of metal-slag mass transfer in ladle metallurgy*, Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Symposium on Electromagnetic Processing of Materials - EPM 2000 - Nagaoka, pp. 321–326, 2000.
- [Cal98] I. CALMET et J. MAGNAUDET, *High-Schmidt number mass transfer through turbulent gas-liquid interfaces*, Int. J. Heat Fluid. Fl. **19**, pp. 522–532, 1998.
- [Car01] B. CARITEAU, Y. FAUTRELLE et J. ETAY, *Transfer of a pollutant through an interface between electromagnetically stirred mercury and electrolyte sublayer*, Magnetohydrodynamics **37**, pp. 3–9, 2001.
- [Car84] G. CARLSSON et M. BRAMMING, *Mass transfer between slag and metal phases in gas or inductively-stirred melts : A comparison on a 6 ton scale*, Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Symposium on Metallurgical Slags and Fluxes, Lake Tahoe, Nevada, pp. 1060–1082, 1984.
- [Cas07] L. CASSAYRE et al., *Investigation of electrorefining of metallic alloy fuel onto solid al cathodes*, J. Nucl. Mater. **360**, pp. 49–57, 2007.
- [Cha85] M. CHASE et al., *JANAF Thermochemical Tables, 3<sup>rd</sup> edition*, J. Phys. Chem. Ref. Data **14**, Suppl. 1, pp. 1–1856, 1985.
- [Che88] H. CHEN et V. PATEL, *Near-wall turbulence models for complex flows including separation*, AIAA Journal **26**, pp. 641–648, 1988.
- [Cho96] L. CHOW et al., *Testing of pyrochemical centrifugal contactors*, Rapport technique ANL/CMT/CP-88009 CONF-9606116-64, Argonne National Laboratory, 1996.

- [Con05] O. CONOCAR, N. DOUYÈRE et J. LACQUEMENT, *Distribution of actinides and lanthanides in a molten fluoride/liquid aluminium alloy system*, J. Alloy. Compd. **389**, pp. 29–33, 2005.
- [Cor08] G. D. CORDOBA et al., *Determination of the activity coefficient of neodymium in liquid aluminium by potentiometric methods*, Electrochim. Acta **54**, pp. 280–288, 2008.
- [Cou11] C. COURTESOLE et J. ETAY, *Interface, flows and transfer in an electromagnetic process devoted to liquid/liquid extraction*, Advanced Engineering Materials **13**, pp. 556–562, 2011.
- [Dan51] P.-V. DANCKWERTS, *Significance of liquid-film coefficients in a gas absorption*, Ind. Eng. Chem. **43**, pp. 1460–1467, 1951.
- [Dav72] J. DAVIES, *Turbulence Phenomena*, Academic Press, New York – San Francisco – London, 1972.  
ISBN 978-0-12-206070-9.
- [Deb94] F. DEBRAY et Y. FAUTRELLE, *Free surface deformation frequencies of an electromagnetically excited mercury layer*, Exp. Fluids **16**, pp. 316–322, 1994.
- [Del02] Y. DELANNOY et al., *Stirring and mass transfer in a 1-phase induction system*, Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Conference on Transfer Phenomena in Magnetohydrodynamic and Electroconducting Flows - PAMIR, Ramatuelle, 2002.
- [Del06] Y. DELANNOY et C. GARNIER, *Free surface shape in induction furnace : influence of the stirring motion on the mean dome height*, Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Symposium on Electromagnetic Processing of Materials - EPM 2006 - Sendai, 2006.
- [Dol10] X. DOLIGEZ, *Influence du retraitement physico-chimique du sel combustible sur le comportement du MSFR et sur le dimensionnement de son unité de retraitement*, Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2010.
- [Dri30] F. DRIGGS et W. LILLIENDAHL, *Preparation of metal powders by electrolysis of fused salts*, Ind. Eng. Chem. **22**, pp. 516–519, 1930.
- [Ern89] R. ERNST et C. GARNIER, *Mesure numérique des caractéristiques d'un circuit oscillant pour le chauffage par induction*, Revue Générale de l'Electricité **8**, pp. 1–8, 1989.
- [Fau81] Y. FAUTRELLE, *Analytical and numerical aspects of the electromagnetic stirring induced by alternating magnetic fields*, J. Fluid Mech. **102**, pp. 405–430, 1981.

- [Fau99] Y. FAUTRELLE, F. DEBRAY et J. ETAY, *Motions and mass transfer in a mercury coreless induction furnace*, dans *Transfer Phenomena in Magnetohydrodynamic and Electroconducting Flows*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1999.  
ISBN 978-0-7923-5532-8.
- [Fer70] L.M. FERRIS et al., *Equilibrium distribution of actinide and lanthanide elements between molten fluoride salts and liquid bismuth solutions*, J. Inorg. Nucl. Chem. **32**, pp. 2019–2035, 1970.
- [Fer71] L.M. FERRIS, J.C. MAILEN et F.J. SMITH, *Chemistry and thermodynamics of the distribution of lanthanide and actinide elements between molten LiF-BeF<sub>2</sub> and liquid bismuth solutions*, J. Inorg. Nucl. Chem. **33**, pp. 1325–1335, 1971.
- [Fin05] J. FINNE et al., *Molten salt/liquid metal extraction : Electrochemical determination of activity coefficients in liquid metals*, J. Nucl. Mater. **344**, pp. 165–168, 2005.
- [Ful03] M. FULGOSI et al., *Direct numerical simulation of turbulence in a sheared air–water flow with a deformable interface*, J. Fluid Mech. **482**, pp. 319–345, 2003.
- [Fur90] K. FURUKAWA et al., *Thorium molten-salt nuclear energy synergetics*, J. Nucl. Sci. Technol. **27**, pp. 1157–1178, 1990.
- [Gal88] J.-M. GALPIN, *Etude du couplage entre un métal liquide et un champ magnétique alternant à basse fréquence*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1988.
- [Gal92a] J.-M. GALPIN et Y. FAUTRELLE, *Liquid-metal flows induced by low-frequency alternating magnetic fields*, J. Fluid Mech. **239**, pp. 383–408, 1992.
- [Gal92b] J.-M. GALPIN, Y. FAUTRELLE et A. SNEYD, *Parametric resonance in low frequency magnetic stirring*, J. Fluid. Mech. **239**, pp. 409–427, 1992.
- [Ghe09] V. GHETTA, J. FOULETIER et P. TAXIL (Réd.), *Sels fondus à haute température*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 2009.  
ISBN 978-2-88074-832-6.
- [Ghi82] U. GHIA, K. GHIA et C. SHIN, *High-Re solutions for incompressible flow using the Navier-Stokes equations and a Multigrid method*, J. Comput. Phys. **48**, pp. 387–411, 1982.
- [Gib09] M. GIBILARO et al., *Co-reduction of aluminium and lanthanide ions in molten fluorides : Application to cerium and samarium extraction from nuclear wastes*, Electrochim. Acta **54**, pp. 5300–5306, 2009.

- [GIF-IV] Site web officiel du Forum International Génération IV  
<http://www.gen-4.org/>.
- [GIF02] U.S. DOE Nuclear Energy Research Advisory Committee and the Generation IV International Forum, *A technology roadmap for generation IV nuclear energy systems*, GIF-002-00, 2002.
- [Guy99] E. GUYER, *Handbook of Applied Thermal Design*, Taylor and Francis, Philadelphia, 1999.  
ISBN 978-1560328117.
- [Hab69] F. HABASHI, *Principles of Extractive Metallurgy*, Volume 1. General Principles, Gordon & Breach, New York – London – Paris, 1969.  
ISBN 978-0-677-01770-9.
- [Hau70] P. HAUBENREICH et J. ENGEL, *Experience with the molten-salt reactor experiment*, Nucl. Appl. Technol. **8**, pp. 118–136, 1970.
- [Hig35] R. HIGBIE, *The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure*, Transactions of the American Institute of Chemical Engineers **31**, pp. 365–389, 1935.
- [Hir81] C. W. HIRT et B. D. NICHOLS, *Volume of fluid (VOF) method for the dynamics of free boundaries*, J. Comput. Phys. **39**, pp. 201–225, 1981.
- [Hu10] X. HU et al., *Identification of structural entities in NdF<sub>3</sub>-LiF melts with cryoscopic method*, Trans. Nonferrous Met. Soc. China **20**, pp. 2387–2391, 2010.
- [Hun80] J. HUNT et M. MAXEY, *Estimating velocities and shear stresses in turbulent flows of liquid metals driven by low frequency electromagnetic fields*, Proceeding of the 2<sup>nd</sup> Bat-Sheva International Seminar on MHD Flows and Turbulence, Beersheva, 1980.
- [IAEA11] *Energy, Electricity and Nuclear Power Estimates for the Period up to 2050*, Reference Data Series No. 1, Édition 2011, IAEA, Vienne, 2011.  
ISBN 978-92-0-119410-7.
- [IAEA12] *Nuclear Power Reactors in the World*, Reference Data Series No. 2, Édition 2012, IAEA, Vienne, 2012.  
ISBN 978-92-0-132310-1.
- [IEA09] *World Energy Outlook 2009*, OECD/IEA, Paris, 2009.  
ISBN 978-92-64-06130-9.
- [Iid88] T. IIDA et R. GUTHRIE, *The physical properties of liquid metals*, Oxford University Press, 1988.  
ISBN 978-0198563945.

## Bibliographie

- [Iiz97] M. IIZUKA et al., *Actinides recovery from molten salt/liquid metal system by electrochemical methods*, J. Nucl. Mater. **247**, pp. 183–190, 1997.
- [Iiz98] M. IIZUKA, *Diffusion coefficients of cerium and gadolinium in molten LiCl-KCl*, J. Electrochem. Soc. **145**, pp. 84–88, 1998.
- [IPCC08] Core Writting Team, R.K. PACHAURI and A. RESINGER, *Climate Change 2007 : Synthesis Report*, IPCC, Genève, 2008. ISBN 978-92-9169-122-4.
- [Jis79] M. JISCHA et H. RIEKE, *About the prediction of turbulent Prandtl and Schmidt number from modeled transport equations*, Int. J. Heat Mass Tran. **22**, pp. 1547–1555, 1979.
- [Kin03] K. KINOSHITA et al., *Electrodeposition of uranium and transuranic elements onto solid cathode in LiCl-KCl/Cd system for pyrometallurgical partitioning*, J. Nucl. Sci. Technol. **40**, pp. 524–530, 2003.
- [Kna91] O. KNACKE, O. KUBASCHEWSKI et K. HESSELMAN, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer-Verlag, Berlin, 1991. ISBN 978-0-387-54014-6.
- [Kol82] M. KOLODNEY, *Preparation of the first electrolyte plutonium and of uranium from fused chlorides*, J. Electrochem. Soc. **129**, pp. 2438–2442, 1982.
- [Koy92] T. KOYAMA, T.-R. JOHNSON et D.-F. FISCHER, *Distribution of actinides in molten chloride salt/cadmium metal systems*, J. Alloy. Compd. **189**, pp. 37–44, 1992.
- [Kur95] M. KURATA et al., *Distribution behavior of uranium, neptunium, rare-earth elements (Y, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd) and alkaline-earth metals (Sr, Ba) between molten LiCl-KCl eutectic salt and liquid cadmium or bismuth*, J. Nucl. Mater. **227**, pp. 110–121, 1995.
- [Lac09] J. LACQUEMENT et al., *Potentialities of fluoride-based salts for specific nuclear reprocessing : overview of the R&D program at CEA*, J. Fluorine Chem. **130**, pp. 18–21, 2009.
- [Lam32] H. LAMB, *Hydrodynamics*, Cambridge University Press, 1932. ISBN 978-0486602561.
- [Lam04] D. LAMBERTIN et al., *Electrochemical properties of actinides in molten chlorides*, Proceedings of ATALANTE Conference, Nîmes, 2004.
- [Lam05] D. LAMBERTIN et al., *Activity coefficients of plutonium and cerium in liquid gallium at 1073 K : Application to a molten salt/solvent metal separation concept*, J. Nucl. Mater. **341**, pp. 131–140, 2005.
- [Lan58] J. LANE, *Fluid Fuel Reactors*, Addison-Wesley Pub. Co., 1958.

- [Lau74] B. LAUNDER et D. SPALDING, *The numerical computation of turbulent flows*, Comput. Method Appl. M. **3**, pp. 269–289, 1974.
- [Lea58] J.-A. LEARY et al., *Pyrometallurgical purification of plutonium reactor fuels*, Proceedings of the 2<sup>nd</sup> United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, 1958.
- [Leb93] V. LEBEDEV, *Selectivity of liquid metal electrodes in molten halides* (en russe), Chelyabinsk, Metallurgiya, 1993. ISBN 5-229-00962-4.
- [Lec01] D. LECARPENTIER, *Le concept AMSTER, aspect physiques et sûreté*, Thèse de doctorat, Conservatoire National des Arts et Métiers, 2001.
- [Lem97] F. LEMORT, *Etude de la séparation actinides-lanthanides des déchets nucléaire par un procédé pyrochimique nouveau*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1997.
- [Lem05] F. LEMORT et al., *Kinetics of the actinides-lanthanides separation : mass transfer between molten fluorides and liquid metal at high temperatures*, J. Nucl. Mater. **336**, pp. 163–172, 2005.
- [Lew24] W.-K. LEWIS et W.-G. WHITMAN, *Principles of gas absorption*, Ind. Eng. Chem. **16**, pp. 1215–1220, 1924.
- [Lom96] P. LOMBARDI, V. D. ANGELIS et S. BANERJEE, *Direct numerical simulation of near-interface turbulence in coupled gas-liquid flow*, Phys. Fluids **8**, pp. 1643–1665, 1996.
- [Luc84a] L.-D. LUCAS, *Densité des principaux métaux et métalloïdes*, Techniques de l'ingénieur **M65**, 1984.
- [Luc84b] L.-D. LUCAS, *Viscosité des principaux métaux et métalloïdes*, Techniques de l'ingénieur **M66**, 1984.
- [Luc84c] L.-D. LUCAS, *Tension superficielle*, Techniques de l'ingénieur **M67**, 1984.
- [Mat05] L. MATHIEU, *Cycle thorium et réacteurs à sel fondu. Exploration du champ des paramètres et des contraintes définissant le "Thorium Molten Salt Reactor"*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2005.
- [Mer05] E. MERLE-LUCOTTE et al., *Scenarios for a worldwide deployment of nuclear power*, Int. J. Nucl. Governance, Eco. Ecol. **1**, pp. 1–30, 2005.
- [Mer08] E. MERLE-LUCOTTE, *Le cycle thorium en réacteurs à sels fondus peut-il être une solution au problème énergétique du XXI<sup>ème</sup> siècle ?*, Mémoire d'habilitation à diriger les recherches, Institut Polytechnique de Grenoble, 2008.



- [Mor80] R. MOREAU, *MHD flows driven by alternating magnetic fields*, Proceedings of the 2<sup>nd</sup> Bat-Sheva International Seminar on MHD Flows and Turbulence, Beersheva, pp. 249–269, 1980.
- [Mor83] H. MORIYAMA et K. YAJIMA, *The effect of salt composition on the reductive extraction of some typical elements from molten LiF-BeF<sub>2</sub> salt into liquid bismuth*, Nucl. Technol. **62**, pp. 133–138, 1983.
- [Mor84] H. MORIYAMA et al., *Reductive extraction of lanthanide and actinide elements from molten LiF-BeF<sub>2</sub> salt into liquid bismuth*, J. Nucl. Sci. Technol. **21**, pp. 949–958, 1984.
- [Mor91] H. MORIYAMA et al., *Kinetics of reductive extraction of actinide and lanthanide elements from molten fluoride into liquid bismuth*, J. Nucl. Mater. **182**, pp. 113–117, 1991.
- [Mor97] H. MORIYAMA et al., *Equilibrium distributions of actinides and lanthanides in molten chloride salt and liquid zinc binary phase system*, J. Nucl. Mater. **247**, pp. 197–202, 1997.
- [Mor06] H. MORIYAMA et al., *Reductive extraction kinetics of actinide and lanthanide elements in molten chloride and liquid cadmium system*, J. Alloy. Compd. **408-412**, pp. 1003–1007, 2006.
- [NEA04] *Pyrochemical Separations in Nuclear Applications : A Status Report*, OECD/NEA, 2004.  
ISBN 978-92-02071-3.
- [NEA10] *Uranium 2009 : Resources, Production and Demand*, OECD Publishing, 2010.  
ISBN 978-92-64-04789-1.
- [Noh76] W. NOH et P. WOODWARD, *SLIC (Simple line interface calculation)*, Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Conference on Numerical Methods in Fluid Dynamics, Enschede, pp. 330–340, 1976.
- [Nut02] A. NUTTIN, *Potentialités du concept de réacteur à sels fondus pour une production durable d'énergie nucléaire basée sur le cycle thorium en spectre épithermique*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2002.
- [Oka96] H. OKAMOTO, *Li-Sb (lithium-antimony)*, J. Phase Equilib. **17**, pp. 272, 1996.
- [Per02] D. PERRIER, *Mise en œuvre et caractérisation d'un nouveau procédé électromagnétique destiné à favoriser les transferts de masse aux interfaces entre un métal liquide et un sel fondu*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2002.

- [Per03] D. PERRIER, Y. FAUTRELLE et J. ETAY, *Experimental and theoretical studies of the motion generated by a two-frequency magnetic field at the free surface of a gallium pool*, Metall. Mater. Trans. B **34**, pp. 669–678, 2003.
- [Rau02] L. RAULT et al., *Test of actinide-lanthanide separation in an aluminum-based pyrochemical system*, Nucl. Technol. **139**, pp. 167–174, 2002.
- [Saa06] B. SAADI, *Contrôle électromagnétique des transferts de masse aux interfaces liquide-liquide*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2006.
- [Sak98] Y. SAKAMURA et al., *Separation of actinides from rare earth elements by electrorefining in LiCl-KCl eutectic salts*, J. Nucl. Sci. Technol. **35**, pp. 49–59, 1998.
- [Ser05a] J. SERP et al., *Electro separation of actinides from lanthanides on solid aluminum electrode in LiCl-KCl eutectic melts*, J. Electrochem. Soc. **152**, pp. 167–172, 2005.
- [Ser05b] J. SERP et al., *Separation of plutonium from lanthanum by electrolysis in LiCl-KCl onto molten bismuth electrode*, J. Nucl. Mater. **340**, pp. 266–270, 2005.
- [She65] J. SHERCLIFF, *A Textbook of Magnetohydrodynamics*, Pergamon Press, Oxford, 1965.  
ISBN 978-0-080-10660-1.
- [Smi92] E.A. BRANDES and G.B. BROOK, *Smithells Metals Reference Book*, 7th édition, Elsevier, 1992.  
ISBN 978-0750636247.
- [Smi87] M. SMIRNOV, V. KHOLKHOV et E. FILATOV, *Thermal conductivity of molten alkali halides and their mixtures*, Electrochim. Acta **32**, pp. 1019–1026, 1987.
- [SNE11] *Strategic Research Agenda - Annex : Molten Salt Reactor Systems*, Sustainable Nuclear Energy Technology Platform (SNETP), 2011.
- [Sov08] B. SOVACOL, *Valuing the greenhouse gas emissions from nuclear power : A critical survey*, Energy Policy **36**, pp. 2940–2953, 2008.
- [Tab85] E. TABERLET et Y. FAUTRELLE, *Turbulent stirring in a experimental induction furnace*, J. Fluid Mech. **159**, pp. 409–431, 1985.
- [Tax09] P. TAXIL et al., *Lanthanides extraction processes in molten fluoride media : Application to nuclear spent fuel reprocessing*, J. Fluorine Chem. **130**, pp. 94–101, 2009.
- [UN11] United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division, *World Population Prospects : The 2010 Revision, Volume I : Comprehensive Tables*, 2011.

## Bibliographie

- [Vas82] R. VASSE et al., *Thermal and metallurgical efficiencies in ladle induction furnace treatments*, Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Conference on Vacuum Metallurgy - ICVM - Tokyo, tome 2, pp. 1125–1132, Tokyo, 1982.
- [Vav04] S. VAVILOV, T. KOBAYASHI et M. MYOCHIN, *Principle and test experience of the RIAR's oxide pyro-process*, J. Nucl. Sci. Technol. **41**, pp. 1018–1025, 2004.
- [Wei06] D. WEISSER, *A guide to life-cycle greenhouse gas (GHG) emissions from electric supply technologies*, Energy **32**, pp. 1543–1559, 2006.
- [Wha70] M. WHATLEY et al., *Engineering development of the MSBR fuel recycle*, Nucl. Appl. Technol. **8**, pp. 170–178, 1970.
- [Wol69] M. WOLFSHTEIN, *The velocity and temperature distribution in one-dimensional flow with turbulence augmentation and pressure gradient*, Int. J. Heat. Mass. Trans. **12**, pp. 301–318, 1969.
- [Yak86] V. YAKHOT et S. ORSZAG, *Renormalization group analysis of turbulence. I. Basic theory*, J. Sci. Comp. **1**, pp. 3–51, 1986.
- [Yaw98] C. YAWS, *Chemical Properties Handbook*, McGraw-Hill Education, 1998.  
ISBN 978-0-07-073401-2.





---

## ANNEXE A :

### PROPRIÉTÉS THERMO-PHYSIQUES

---

Les propriétés physiques utilisées dans ces travaux sont regroupées dans l'annexe suivante. Elles ont toutes été évaluées à la température à laquelle les expériences ont été menées à savoir 950 °C.

#### 1 Fluorure de lithium

- Masse molaire :  $M_{\text{Sb}} = 25.94 \text{ g mol}^{-1}$
- Point de fusion :  $T_f = 845 \text{ °C (1118 K)}$

Propriété physique	Variation en fonction de la température $T \text{ [K]}$	Domaine de température $T \text{ [K]}$	Valeur à 950 °C	Réf.
Masse volumique $\rho \text{ [kg m}^{-3}\text{]}$	$2358.1 - 4.902 \cdot 10^{-1}T$	1149 – 1320	1760	[Bou96]
Dilation thermique $\beta \text{ [K}^{-1}\text{]}$	–	–	$2.8 \cdot 10^{-4}$	[Bou96]
Viscosité $\mu \text{ [Pa]}$	$0.18359 \cdot 10^{-3} \exp\left(\frac{21832.02}{RT}\right)$	1125 – 1317	$1.57 \cdot 10^{-3}$	[Bou96]
Tension superficielle $\gamma \text{ [N m}^{-1}\text{]}$	$0.3465 - 9.88 \cdot 10^{-5}T$	1141 – 1533	0.225	[Bou96]
Conductivité électrique $\sigma \text{ [}\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}\text{]}$	$1528.7 \exp\left(\frac{-5386.56}{RT}\right)$	1140 – 1310	900	[Bou96]
Conductivité thermique $\lambda \text{ [W m}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{]}$	$-0.99 + 21.0 \cdot 10^{-4}T$	1130 – 1240	1.6	[Smi87]
Capacité thermique $C_p \text{ [J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{]}$	$71.655 - 4.5728 \cdot 10^{-3}T - 4.210 \cdot 10^{-6}T^2 + 2.7042 \cdot 10^{-9}T^3$	1143 – 2546	77.31	[Yaw98]

TABLE A.1: Propriétés thermo-physiques du fluorure de lithium

## 2 Antimoine

- Masse molaire :  $M_{\text{Sb}} = 121.76 \text{ g mol}^{-1}$
- Point de fusion :  $T_f = 630 \text{ °C (903 K)}$

Propriété physique	Variation en fonction de la température $T \text{ [K]}$	Domaine de température $T \text{ [K]}$	Valeur à $950 \text{ °C}$	Réf.
Masse volumique $\rho \text{ [kg m}^{-3}\text{]}$	$6596 - 2.022 \cdot 10^{-3} (T - 273) - 3.629 \cdot 10^{-4} (T - 273)^2$	—	6270	[Smi87]
Viscosité $\mu \text{ [Pa]}$	$0.2558 \cdot 10^{-3} \exp\left(\frac{13\,184}{RT}\right)$	897 – 970	$0.93 \cdot 10^{-3}$	[Luc84b]
Tension superficielle $\gamma \text{ [N m}^{-1}\text{]}$	$0.367 - 4.33 \cdot 10^{-5} (T - T_f)$	—	0.314	[Luc84c]
Conductivité électrique $\sigma \text{ [}\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}\text{]}$	$8.7129 \cdot 10^5 + 122.9408T - 0.1835T^2$	630 – 1000	$8.22 \cdot 10^5$	[Bre05]
Conductivité thermique $\lambda \text{ [W m}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{]}$	—	—	18.7	[Smi87]
Capacité thermique $C_p \text{ [J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{]}$	$38.28 - 1.1202 \cdot 10^{-2}T + 4.8901 \cdot 10^{-6}T^2 - 4.3762 \cdot 10^{-10}T^3$	903 – 4096	31.09	[Yaw98]

TABLE A.2: Propriétés thermo-physiques de l'antimoine

## 3 Coefficients de diffusion

Composé	Coefficient de diffusion $D \text{ [m}^2 \text{ s}^{-1}\text{]}$	Composé	Coefficient de diffusion $D \text{ [m}^2 \text{ s}^{-1}\text{]}$
Li	$1.1 \cdot 10^{-8}$	LiF ( $\text{Li}^+$ )	$6.9 \cdot 10^{-9}$
Ce	$1.0 \cdot 10^{-8}$	CeF <sub>3</sub> ( $\text{Ce}_3^+$ )	$5.9 \cdot 10^{-9}$

(a) Espèces en solution dans le métal

(b) Espèces en solution dans le sel

TABLE A.3: Coefficients de diffusion à  $950 \text{ °C}$

---

## ANNEXE B :

### RÉSULTATS DES ANALYSES ICP

---

Les analyses ICP permettant de déterminer les concentrations en lanthanides dans le sel fondu et dans l'alliage métallique ont été sous-traitées au laboratoire Ultra-Trace Analyse Aquitaine - UT2A.

#### 1 *Principes de mesure*

L'ICP-AES pour Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ou ICP-OES pour Optical Emission Spectrometry) est une technique très utilisée qui permet d'analyser la quasi-totalité des éléments du tableau périodique même en très faible quantité (trace ou ultra-trace).

La méthode consiste à ioniser l'échantillon à analyser en l'injectant dans une torche à plasma d'argon dont la température avoisine 6000 K. Les molécules introduites au cœur du plasma sont dissociées et les atomes ionisés sont détectés en mesurant l'intensité des raies d'émission. Si les conditions d'analyses sont constantes (température du plasma), l'intensité lumineuse comparée à celle d'une solution étalon permet de déduire la concentration de l'élément en question. Les longueurs d'onde utilisées pour déterminer les concentrations en lithium, cérium, néodyme et samarium sont regroupées dans la table [B.1](#).

Afin de pouvoir être injectés dans le plasma en évitant de le refroidir, les échantillons sont généralement dissous dans une solution acide (on parle alors de minéralisation par voie humide) avant l'injection de ces solutions dans le plasma sous la forme d'un aérosol après passage dans un nébuliseur.

Élément	Longueur d'onde – $\lambda$ [nm]
Li	670.780
Ce	448.691
Nd	401.225
Sm	360.428

TABLE B.1: Longueurs d'onde utilisées lors de l'analyse des échantillons par ICP-AES



## 1.1 Protocole de minéralisation

### 1.1.1 Échantillons métalliques

Le protocole de minéralisation des échantillons métalliques est classique. Les échantillons métalliques sont tout d'abord récupérés en brisant les tubes en quartz. Après avoir été pesés, entre 1 et 2 g, ils sont envoyés à UT2A pour analyse. Après broyage, une prise d'essai de 0.1 g est dissoute dans de l'eau régale (mélange de 6 ml de HCl à 37 % et de 2 ml de HNO<sub>3</sub> à 69 %) durant 1 h 30 min à 90 °C. Le résidu de minéralisation est ensuite dilué dans 50 ml d'une solution HCl–HNO<sub>3</sub> (250 ml/150 ml pour 1 l). Enfin, cette solution est une nouvelle fois diluée d'un facteur 10 dans HCl–HNO<sub>3</sub> à 1 % avant d'être pulvérisée dans le plasma inductif.

### 1.1.2 Échantillons salins

Contrairement aux chlorures d'alcalin ou d'alcalino-terreux qui sont très solubles dans l'eau – le meilleur exemple est probablement le sel de table (chlorure de sodium NaCl) dont la solubilité est de 357 g l<sup>-1</sup> à 25 °C – les fluorures d'alcalin ou d'alcalino-terreux sont très peu solubles voire insolubles. À titre d'indication, la solubilité du fluorure de calcium CaF<sub>2</sub> est de 0.0146 g l<sup>-1</sup> à 25 °C alors que celle du fluorure de lithium LiF avoisine 1.3 g l<sup>-1</sup>. N'étant pas solubles non plus dans l'eau régale, la minéralisation des échantillons salins a nécessité la mise au point d'un protocole adapté. Celui-ci a été testé sur des étalons salins d'une quinzaine de grammes contenant du cérium. Ceux-ci ont été élaborés au laboratoire.

Comme pour les échantillons métalliques, les échantillons salins sont d'abord broyés avant de dissoudre 0.05 g dans 2 ml d'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 96 % à 90 °C pendant 2 h. Cette attaque permet de transformer les fluorures en sulfates. Le résidu de minéralisation est ensuite dilué dans 50 ml d'acide chlorhydrique HCl à 1 mol l<sup>-1</sup>. Avant de passer dans le nébuliseur, la solution obtenue est une nouvelle fois diluée d'un facteur 10 dans de l'eau distillée.

## 2 Données expérimentales

Les concentrations des lanthanides étudiés et du lithium données dans cette annexe ont été obtenues par analyses ICP des prélèvements réalisés. Suite à l'ajustement du protocole de minéralisation des échantillons métalliques, les quantités de métal étaient insuffisantes pour fournir l'incertitude sur la concentration des éléments dans les prélèvements métalliques des expériences #1, #2, #A, #B et #D.

Pour chaque expérience, les conditions expérimentales sont rappelées.

## 2.1 Expérience #1

Concentration initiale de  $\text{CeF}_3$  dans le sel : 2 mol %

Concentration initiale de Li dans le métal : 10 mol %

Courant efficace et fréquence du courant :  $I_{\text{rms}} = 480 \text{ A}$ ,  $f_1 = 13.45 \text{ Hz}$

Modulation du courant : NON

Température moyenne :  $955^\circ\text{C}$

$t$ [min]	1.64	2.07	2.55	3.29	4.30	6.74	11.79	31.76	91.78	92.06
$w_{\text{Li}, m}$ [mg g <sup>-1</sup> ]	4.53	2.53	2.63	3.88	2.67	3.60	4.02	3.75	4.02	3.78
$w_{\text{Ce}, m}$ [mg g <sup>-1</sup> ]	6.56	5.95	6.63	7.70	7.29	7.98	8.11	7.68	7.36	7.14
$w_{\text{Ce}, s}$ [mg g <sup>-1</sup> ]	$26.77 \pm 6.08$	$30.80 \pm 7.84$	$28.55 \pm 5.38$	$28.55 \pm 8.13$	$24.78 \pm 2.54$	$26.46 \pm 3.49$	$28.71 \pm 1.55$	$26.57 \pm 1.70$	$27.86 \pm 0.81$	–

TABLE B.2: Concentrations de lithium et de cérium – expérience #1

## 2.2 Expérience #2

Concentration initiale de  $\text{CeF}_3$  dans le sel : 2 mol %

Concentration initiale de Li dans le métal : 10 mol %

Courant efficace et fréquence du courant :  $I_{\text{rms}} = 480 \text{ A}$ ,  $f_1 = 13.45 \text{ Hz}$

Modulation du courant : NON

Température moyenne :  $955^\circ\text{C}$

$t$ [min]	1.29	1.53	2.50	3.54	5.54	11.67	32.53	62.60	67.59	70.63
$w_{\text{Li}, m}$ [mg g <sup>-1</sup> ]	4.32	3.65	3.25	4.26	3.42	3.27	3.22	3.22	6.38	–
$w_{\text{Ce}, m}$ [mg g <sup>-1</sup> ]	6.06	6.15	7.68	7.62	8.13	8.34	7.67	6.53	7.18	–
$w_{\text{Ce}, s}$ [mg g <sup>-1</sup> ]	$25.11 \pm 5.23$	$21.68 \pm 0.55$	$20.13 \pm 0.29$	$16.06 \pm 0.44$	$16.22 \pm 3.62$	$17.62 \pm 1.24$	$22.54 \pm 5.21$	$32.10 \pm 1.46$	$26.07 \pm 0.04$	–

TABLE B.3: Concentrations de lithium et de cérium – expérience #2

### 2.3 Expérience #A

Concentration initiale de  $\text{CeF}_3$  dans le sel : 2 mol %

Concentration initiale de Li dans le métal : 10 mol %

Courant efficace et fréquence du courant :  $I_{\text{rms}} = 435 \text{ A}$ ,  $f_1 = 13.95 \text{ Hz}$

Modulation du courant : NON

Température moyenne :  $930^\circ\text{C}$

$t$ [min]	1.48	1.72	2.32	3.00	4.01	6.50	16.51	46.52	91.54	92.54
$w_{\text{Li}, m}$ [mg g <sup>-1</sup> ]	4.74	4.53	–	4.34	6.29	4.14	–	4.33	3.77	4.69
$w_{\text{Ce}, m}$ [mg g <sup>-1</sup> ]	5.10	5.75	–	7.35	8.17	9.09	–	10.16	9.58	9.91
$w_{\text{Ce}, s}$ [mg g <sup>-1</sup> ]	$23.08 \pm 1.17$	$27.66 \pm 6.17$	$20.19 \pm 1.34$	$22.23 \pm 1.90$	$20.24 \pm 1.20$	$18.47 \pm 2.11$	$18.61 \pm 0.52$	$25.64 \pm 0.97$	$31.86 \pm 2.80$	$33.82 \pm 1.81$

TABLE B.4: Concentrations de lithium et de cérium – expérience #A

### 2.4 Expérience #B

Concentration initiale de  $\text{CeF}_3$  dans le sel : 2 mol %

Concentration initiale de Li dans le métal : 10 mol %

Courant efficace et fréquence du courant :  $I_{\text{rms}} = 440 \text{ A}$ ,  $f_1 = 13.95 \text{ Hz}$

Modulation du courant : OUI –  $\beta = 20\%$  et  $f_2 = 3.45 \text{ Hz}$

Température moyenne :  $935^\circ\text{C}$

$t$ [min]	1.01	1.36	1.80	2.53	3.51	6.04	16.15	46.06	91.05	92.05
$w_{\text{Li}, m}$ [mg g <sup>-1</sup> ]	5.08	4.61	5.05	7.30	3.71	4.76	4.49	4.15	8.18	4.27
$w_{\text{Ce}, m}$ [mg g <sup>-1</sup> ]	5.68	6.09	6.58	4.87	7.74	8.84	10.15	9.68	3.73	8.84
$w_{\text{Ce}, s}$ [mg g <sup>-1</sup> ]	$32.26 \pm 5.56$	$38.56 \pm 6.21$	$31.74 \pm 0.17$	$21.63 \pm 4.11$	$20.24 \pm 0.24$	$19.91 \pm 2.19$	$13.75 \pm 1.80$	$12.07 \pm 0.47$	$12.58 \pm 0.19$	$13.86 \pm 0.17$

TABLE B.5: Concentrations de lithium et de cérium – expérience #B

## 2.5 Expérience #D

Concentration initiale de  $\text{NdF}_3$  dans le sel : 2 mol %

Concentration initiale de Li dans le métal : 10 mol %

Courant efficace et fréquence du courant :  $I_{\text{rms}} = 445 \text{ A}$ ,  $f_1 = 13.95 \text{ Hz}$

Modulation du courant : NON

Température moyenne :  $950^\circ\text{C}$

t [min]	1.27	1.53	1.98	2.72	3.69	6.20	16.23	46.18	91.23	92.26
$w_{\text{Li}, m}$ [mg g <sup>-1</sup> ]	3.00	4.87	3.78	3.72	4.59	–	–	4.04	4.35	3.97
$w_{\text{Nd}, m}$ [mg g <sup>-1</sup> ]	3.98	4.85	5.82	6.18	6.27	–	–	7.75	0.85	7.84
$w_{\text{Nd}, s}$ [mg g <sup>-1</sup> ]	15.98 ± 2.47	14.03 ± 1.27	16.06 ± 3.48	14.53 ± 1.60	14.02 ± 2.41	12.29 ± 2.05	20.88 ± 4.73	24.41 ± 0.87	29.25 ± 1.12	27.30 ± 0.09

TABLE B.6: Concentrations de lithium et de néodyme – expérience #D

## 2.6 Expérience #E

Concentration initiale de  $\text{SmF}_3$  dans le sel : 2 mol %

Concentration initiale de Li dans le métal : 10 mol %

Courant efficace et fréquence du courant :  $I_{\text{rms}} = 425 \text{ A}$ ,  $f_1 = 13.98 \text{ Hz}$

Modulation du courant : NON

Température moyenne :  $955^\circ\text{C}$

t [min]	0.76	1.00	1.67	2.24	3.23	5.67	15.65	45.50	91.07	91.79
$w_{\text{Li}, m}$ [mg g <sup>-1</sup> ]	4.58 ± 0.03	4.70 ± 0.10	4.30 ± 0.10	4.50 ± 0.20	4.10 ± 0.30	3.00 ± 1.00	3.40 ± 0.20	3.90 ± 0.10	3.70 ± 0.20	3.80 ± 0.20
$w_{\text{Sm}, m}$ [mg g <sup>-1</sup> ]	2.80 ± 0.10	3.30 ± 0.10	3.70 ± 0.20	4.14 ± 0.04	4.70 ± 0.50	4.90 ± 0.90	6.85 ± 0.04	6.60 ± 0.10	6.44 ± 0.20	6.00 ± 0.40
$w_{\text{Sm}, s}$ [mg g <sup>-1</sup> ]	–	8.20 ± 0.10	8.80 ± 0.50	8.20 ± 0.10	7.90 ± 0.30	8.20 ± 0.10	9.30 ± 0.30	8.90 ± 0.10	7.80 ± 0.30	9.00 ± 1.00

TABLE B.7: Concentrations de lithium et de samarium – expérience #E

## 2.7 Expérience #G

Concentration initiale de  $\text{CeF}_3$  dans le sel : 1.92 mol %

Concentration initiale de  $\text{NdF}_3$  dans le sel : 1.92 mol %

Concentration initiale de  $\text{SmF}_3$  dans le sel : 1.92 mol %

Concentration initiale de Li dans le métal : 15 mol %

Courant efficace et fréquence du courant :  $I_{\text{rms}} = 420 \text{ A}$ ,  $f_1 = 13.98 \text{ Hz}$

Modulation du courant : NON

Température moyenne :  $945^\circ\text{C}$

t [min]	0.73	1.01	1.54	2.33	3.34	5.83	15.97	48.03	98.17	98.67
$w_{\text{Li}, m}$ [mg g <sup>-1</sup> ]	–	± 6.60 ± 0.10	± 7.00 ± 1.00	± 5.00 ± 1.00	–	± 5.00 ± 1.00	± 4.00 ± 0.30	± 3.20 ± 0.50	± 3.30 ± 0.70	–
$w_{\text{Ce}, m}$ [mg g <sup>-1</sup> ]	–	± 4.30 ± 0.50	± 4.50 ± 0.30	± 7.00 ± 1.00	–	± 7.00 ± 1.00	± 8.70 ± 0.20	10.00 ± 1.00	± 9.76 ± 0.03	–
$w_{\text{Nd}, m}$ [mg g <sup>-1</sup> ]	–	± 4.30 ± 0.50	± 4.70 ± 0.40	± 7.00 ± 1.00	–	± 7.00 ± 1.00	± 8.70 ± 0.20	± 9.00 ± 1.00	± 9.10 ± 0.30	–
$w_{\text{Sm}, m}$ [mg g <sup>-1</sup> ]	–	± 3.60 ± 0.40	± 4.00 ± 0.60	± 5.50 ± 0.60	–	± 6.00 ± 1.00	± 7.31 ± 0.08	± 7.10 ± 1.50	± 7.00 ± 0.70	–
$w_{\text{Ce}, s}$ [mg g <sup>-1</sup> ]	17.00 ± 3.00	14.10 ± 1.00	12.00 ± 3.00	11.00 ± 5.00	± 9.00 ± 4.00	± 8.00 ± 3.00	± 7.00 ± 1.00	± 6.10 ± 0.20	± 6.00 ± 1.00	± 6.00 ± 2.00
$w_{\text{Nd}, s}$ [mg g <sup>-1</sup> ]	19.00 ± 3.00	16.00 ± 2.00	14.00 ± 3.00	13.00 ± 5.00	11.00 ± 5.00	10.00 ± 3.00	11.00 ± 2.00	± 9.00 ± 0.20	± 9.00 ± 2.00	± 7.00 ± 3.00
$w_{\text{Sm}, s}$ [mg g <sup>-1</sup> ]	20.00 ± 3.00	17.80 ± 0.90	17.00 ± 3.00	16.00 ± 5.00	14.00 ± 4.00	12.00 ± 2.00	14.00 ± 2.00	12.20 ± 0.30	12.00 ± 1.00	10.00 ± 2.00

TABLE B.8: Concentrations de lithium, cérium, néodyme et samarium – expérience #G

---

## ANNEXE C :

### FONCTIONNEMENT ET RÉPONSE DU GÉNÉRATEUR

---

Cette annexe présente le fonctionnement et la réponse du générateur à la tension de commande permettant de moduler l'amplitude du champ magnétique. L'acquisition est réalisée au moyen d'une sonde Rogowski PEM reliée à une carte d'acquisition National Instrument. Un programme LabView permet de traiter le signal recueilli.

La tension délivrée aux bornes du circuit oscillant dans le générateur est asservie. La transformée de Fourier du signal délivré par le générateur montre que la fréquence de la contre-réaction est de l'ordre de 300 Hz. Pour déterminer précisément l'intensité et la fréquence du courant circulant dans l'inducteur le signal est échantillonné à une fréquence de 1 MHz sur 1000 points ce qui permet de couvrir une dizaine de périodes. Seulement, l'asservissement du générateur entraîne des variations de plusieurs dizaines d'ampères de l'intensité efficace du courant. Pour déterminer les paramètres réels, il convient donc d'échantillonner plusieurs fois le signal puis de moyenner les amplitudes et les fréquences obtenues. Le programme LabView réalise donc en boucle des échantillonnages succesifs. Suivant la fréquence d'enregistrement choisie, la statistique est plus ou moins élevée ce qui permet d'améliorer la qualité des mesures. Dans notre cas, la fréquence d'enregistrement est d'une seconde ce qui permet de réaliser environ 250 échantillonnages d'une période d'une milliseconde succesifs. Le reste du temps est mis à disposition pour calculer les moyennes et écrire les données dans un fichier.

Pour moduler l'amplitude du champ magnétique, le générateur est piloté par une tension de consigne délivrée par une seconde carte National Instrument. Le programme LabView utilisé pour l'acquisition permet également de contrôler le générateur : l'intensité du courant inducteur est alors fonction de la tension de consigne imposée.

La relation liant l'intensité efficace du courant circulant dans l'inducteur  $I$  (en A) à la tension de commande du générateur  $U_c$  (en V) est donnée par l'équation suivante

$$I = a_c U_c + b_c \quad (C.1)$$

Les constantes  $a_c$  et  $b_c$  ont été déterminées avec ou sans charge (creuset graphite + métal + sel à 950 °C) en traçant l'évolution de l'intensité du courant en fonction de la tension de commande (figure C.1). Elles sont résumées dans la table C.1.

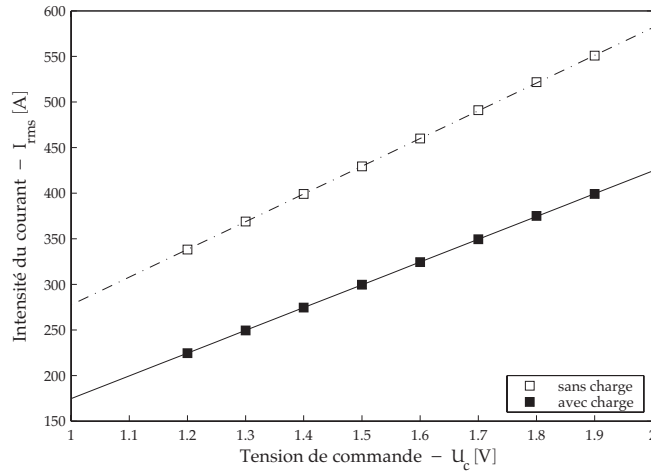


FIGURE C.1: Évolution de l'intensité efficace  $I$  du courant dans l'inducteur avec la tension de commande du générateur  $U_c$

	$a_c$	$b_c$
Sans charge	304.10	-26.61
Avec charge	249.84	-75.24

TABLE C.1: Coefficients liant la tension de consigne  $U_c$  à l'intensité efficace  $I$  du courant circulant dans l'inducteur

Pour moduler l'amplitude du champ magnétique, la tension consigne imposée est de la forme suivante

$$U_c = U_c^0 (1 + \beta \cos \omega_2 t) \quad (C.2)$$

où  $U_c^0$  est la composante continue de la consigne d'entrée,  $\beta$  le taux de modulation de la consigne et  $\omega_2$  la fréquence de modulation.

Elle permet de générer un courant de la forme

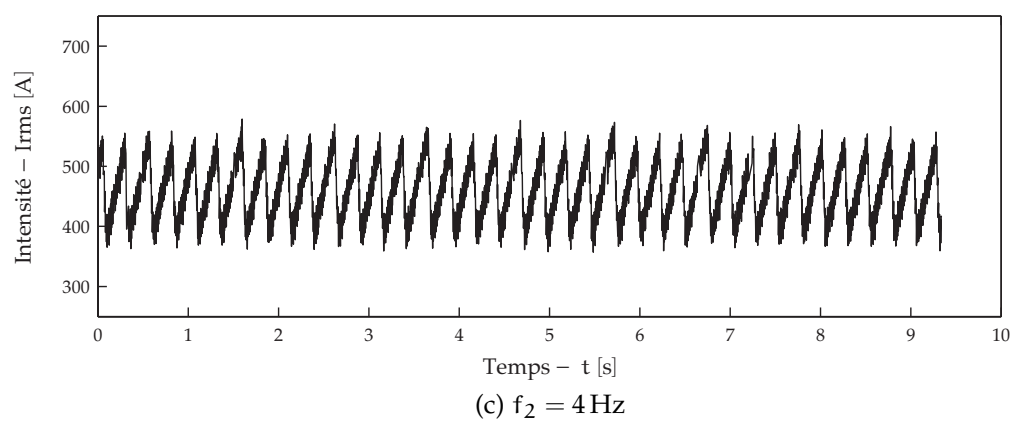
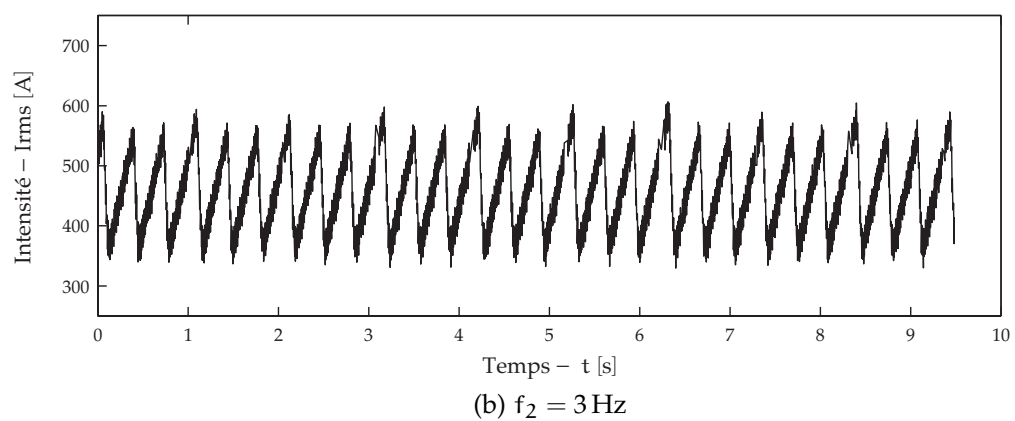
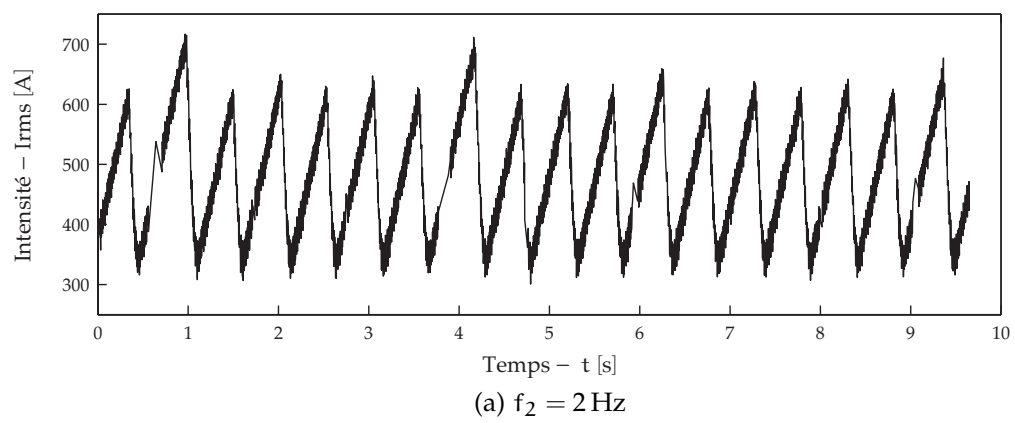
$$I = I_0 (1 + \alpha \cos \omega_2 t) \cos \omega_1 t \quad (C.3)$$

Quelques séries de signaux obtenus pour différentes fréquences de modulation sont visibles sur les figures C.2a à C.2f. La réponse du générateur a donc été déterminée en mesurant les rapports d'intensité  $R_I$  et les taux de modulation  $R_\alpha$  définis par

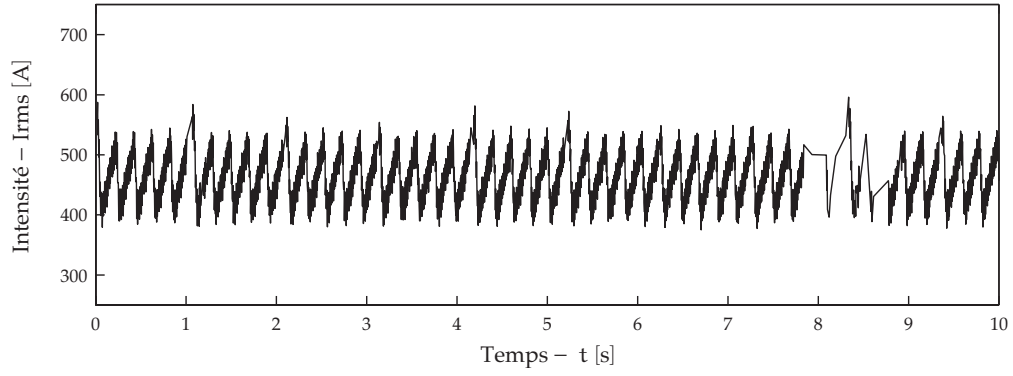
$$R_I = \frac{I_0}{a_c U_c + b_c} \quad (C.4)$$

$$R_\alpha = \frac{\alpha}{\beta} \quad (C.5)$$

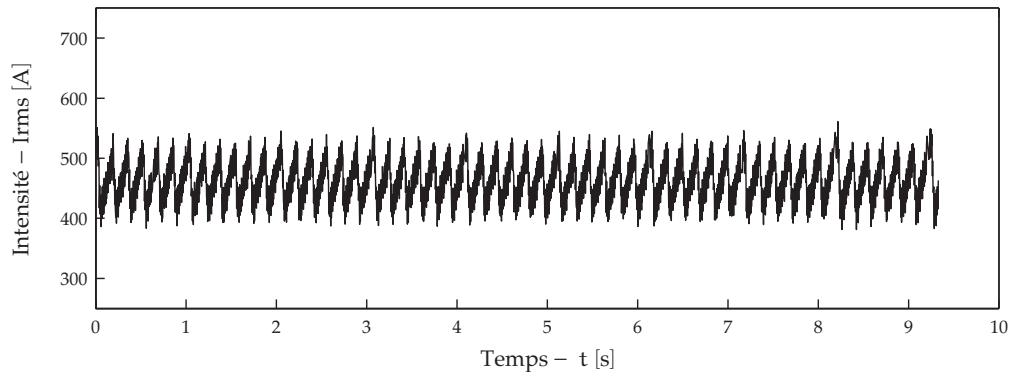
Les variations de ces rapports pour une tension de commande  $U_c^0$  de 2.2 V sont visibles sur les figures C.3a et C.3b.



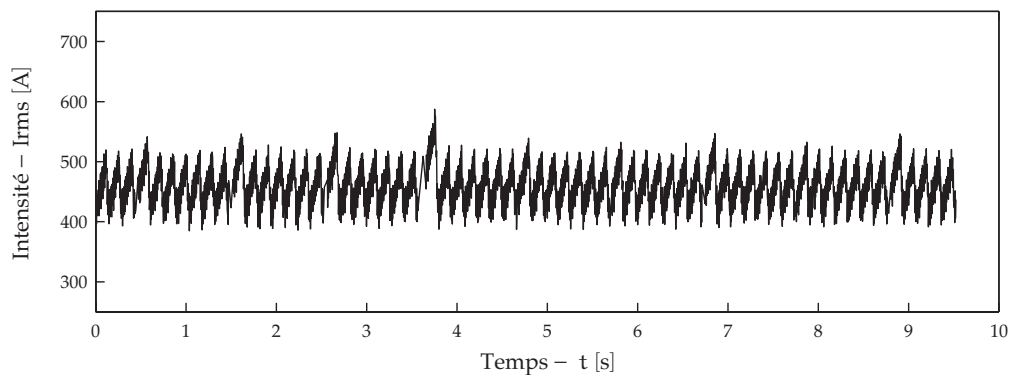




(d)  $f_2 = 5$  Hz

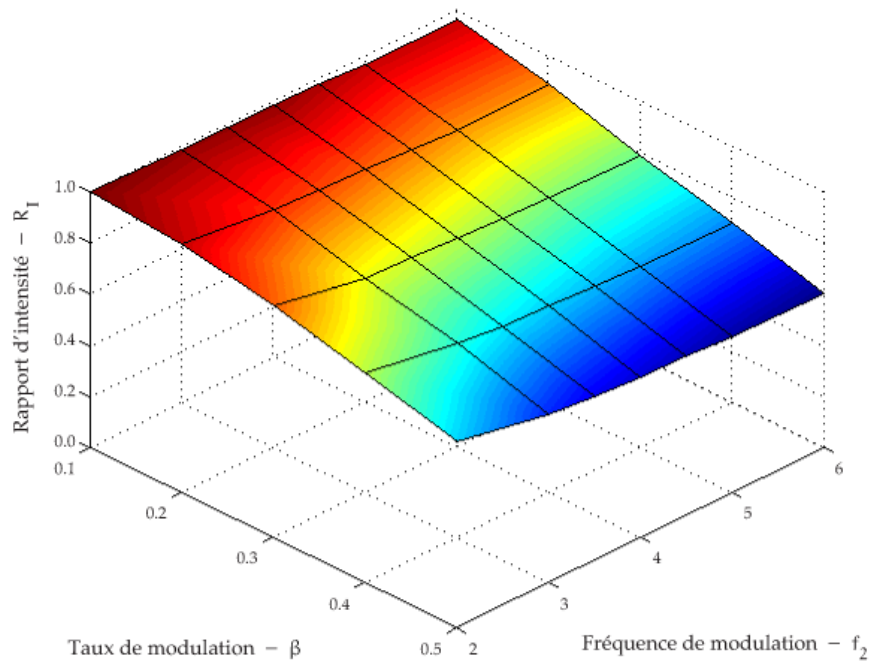


(e)  $f_2 = 6$  Hz

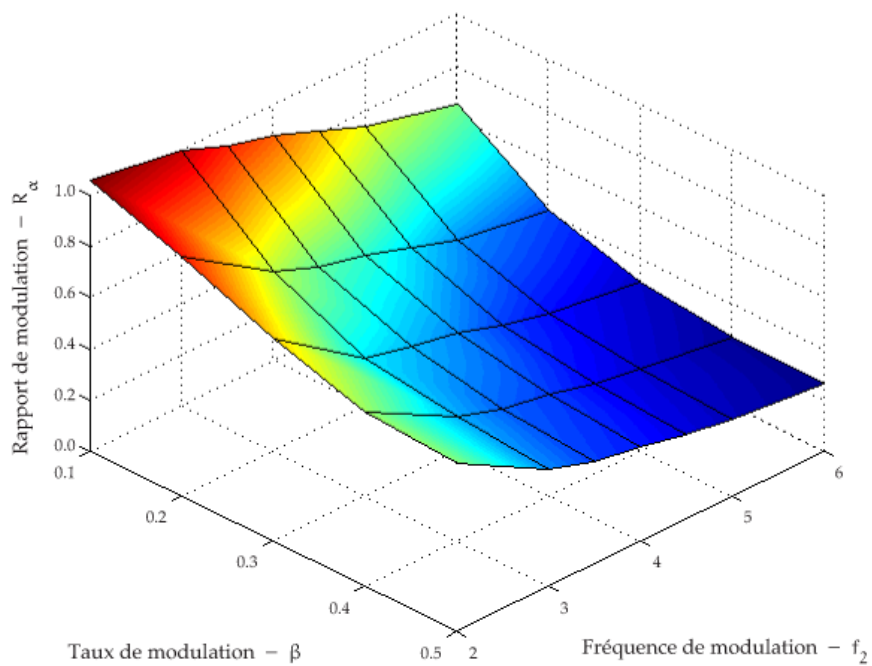


(f)  $f_2 = 7$  Hz

FIGURE C.2: Amplitudes des signaux obtenus pour différentes fréquences de modulation –  $U_c = 2.2$  V et  $\beta = 0.5$



(a) Rapport d'intensité  $R_I$



(b) Rapport du taux de modulation  $R_\alpha$

FIGURE C.3: Évolution des rapports d'intensité  $R_I$  et du taux de modulation  $R_\alpha$  en fonction du taux de modulation de la consigne  $\beta$  et de la fréquence de modulation  $f_2$



---

## ANNEXE D :

### MISE EN PLACE DU DISPOSITIF DE PRÉLÈVEMENTS

---

La mise en place du dispositif de prélèvements nécessaire à l'expérimentation a nécessité un grand investissement afin d'obtenir un système permettant la prise rapide d'échantillons de qualité dans chacune des phases liquides. Avant de parvenir au dispositif final présenté dans ce mémoire (figure III.8) et qui autorise jusqu'à la prise de dix échantillons dans le métal liquide et dans le sel fondu à des intervalles de temps de quelques secondes, le dispositif de prélèvements a connu de nombreuses améliorations rapportées dans cette annexe.

#### 1 *Ancien dispositif de prélèvements*

Initialement, le dispositif de prélèvements utilisé par PERRIER et SAADI durant leur thèse respective n'autorisait que la prise d'échantillons dans la phase métallique (figure D.1). Les cannes de prélèvement, alors en aluminium, se terminaient par des godets en acier inoxydable d'un centimètre de diamètre extérieur qui venaient perturber l'interface sel-métal lorsqu'ils étaient plongés dans le bain métallique. Par ailleurs, ces godets devaient rester immergés quelques secondes afin qu'ils se remplissent de métal et non de sel, entachant par la même occasion la détermination du temps de prélèvement d'une large barre d'erreur. Enfin, ce dispositif présentait le problème majeur de voir ses cannes de prélèvement en aluminium rester bloquées en position basse, obligeant ainsi l'utilisateur à intervenir manuellement dans l'enceinte pendant l'expérience pour assurer la remontée des tiges.

Pour pallier à ces nombreux problèmes, nous avons entrepris une mise à jour du dispositif. Le cahier des charges auquel devait répondre cette nouvelle version comportait notamment les points suivants :

- Permettre les prélèvements simultanés d'échantillons dans les deux phases ;
- Perturber le moins possible l'interface sel-métal lors de la prise d'échantillons ;
- Être fiable pour éviter à l'utilisateur d'intervenir dans l'enceinte durant l'expérience.

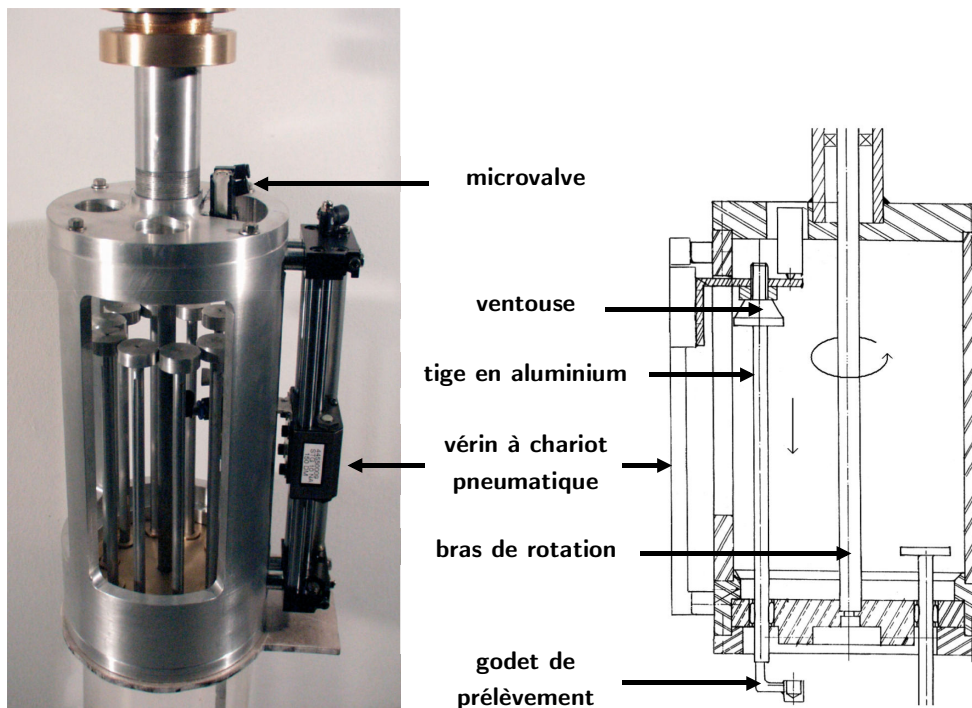


FIGURE D.1: Dispositif de prélèvements utilisé par PERRIER et SAADI [Per02, Saa06]

## 2 Modifications apportées

Afin d'autoriser la prise d'échantillons simultanés dans les deux phases, le carrousel de prélèvements a entièrement été repensé : les godets jugés trop intrusifs ont été remplacés par des aiguilles en quartz de 4 mm de diamètre extérieur et 2 mm de diamètre intérieur permettant de prélever le métal par succion et ainsi perturber le moins possible l'interface. De plus, des petits barreaux en acier inoxydable de 10 mm de diamètre et 20 mm de hauteur ont été ajoutés pour permettre le prélèvement d'échantillons salins par solidification du sel fondu sur ces masses thermiques.

Cette modification a entraîné le remplacement des cannes de prélèvement, initialement en aluminium, par des tiges creuses constituant également le circuit d'aspiration du métal ; ces tiges devant être reliées à un réservoir à vide situé en dehors de l'enceinte. Pour cela, il a été décidé d'utiliser des tubes en acier inoxydable de 12 mm de diamètre extérieur et 8 mm de diamètre intérieur. Le remplacement des tiges a eu pour conséquence l'usinage d'un nouveau barillet en laiton sur lequel les cannes de prélèvement étaient montées puisque les anciennes tiges en aluminium avait un diamètre de seulement 6 mm ; il a également engendré une modification du bâti en aluminium du carrousel de prélèvements.

Pour faciliter le guidage des cannes de prélèvement et éviter qu'elles ne restent coincées en cours d'expérience, des douilles à billes ont été insérées dans le barillet du carrousel. Afin de limiter toutes complications liées à la température d'utilisation du dispositif, les modèles en plastique ont été écartés au profit de pièces réalisées entièrement en acier inoxydable.

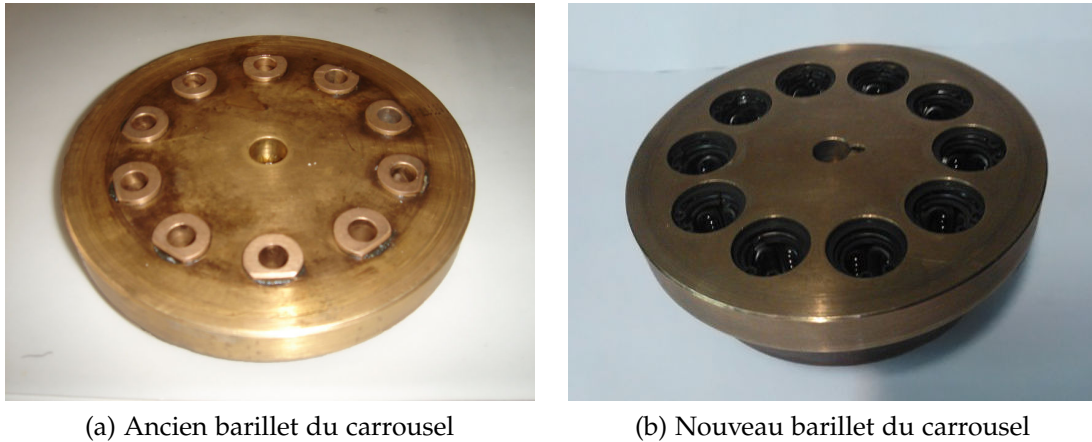


FIGURE D.2: Modification du barillet du carrousel de prélèvements

Dans l'optique d'améliorer le fonctionnement global de l'expérience en évitant aux cannes de prélèvement de rester bloquées et éviter ainsi à l'expérimentateur d'intervenir dans l'enceinte en cours d'expérience, le système d'entraînement des tiges a entièrement été repensé. Si le vérin pneumatique à chariot guidé, alimenté en argon depuis l'extérieur de l'enceinte, et permettant d'assurer la manipulation des cannes de prélèvement a été conservé, le système d'entraînement de ces tiges a totalement été révisé.

Initialement, le vérin permettait de plonger les cannes de prélèvement dans le bain et de les remonter à l'aide d'une ventouse pneumatique (figure D.1). Dans un premier temps, cette ventouse pneumatique a été changée au profit d'une ventouse électromagnétique censée offrir un meilleur maintien des tiges et ainsi leur éviter de se bloquer en cours d'expérience. Pour que la ventouse électromagnétique permette la préemption des tiges par leur chapeau, ces derniers ont été usinés en acier en lieu et place de l'aluminium précédemment utilisé. Cependant, cette solution fut un échec puisque les tests effectués ont démontré que les ventouses électromagnétiques n'étaient pas suffisamment puissantes pour remonter systématiquement les tiges.

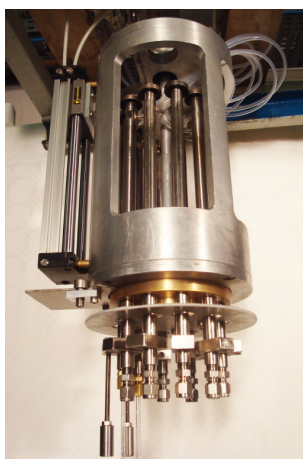
Étant donné qu'il nous était impossible d'opter pour des électro-aimants générant une force supérieure pour des raisons d'encombrements, nous nous sommes tournés vers une solution mécanique.

L'alternative retenue est présentée à la figure D.3 : le support de la ventouse électromagnétique a été remplacé par une pièce en aluminium destinée à recevoir les nouvelles têtes des cannes de prélèvement. Cette solution est de loin le moyen le plus fiable mis en œuvre. En contrepartie, sa réalisation a nécessité un ajustement très précis de la position des tiges de prélèvement.



FIGURE D.3: Photographie de la pièce d'entraînement des tiges

Pour réaliser l'aspiration du métal liquide, nous avons d'abord utilisé un flexible en Rilsan® pour relier chaque tige de prélèvement au réservoir à vide (figure D.4). Néanmoins, si cette solution s'est montrée efficace du point de vue pneumatique, elle s'est révélée trop complexe à mettre en œuvre puisque le faisceau des dix flexibles pneumatiques s'emmêlait au fur et à mesure des prélèvements allant jusqu'à provoquer trop souvent le blocage complet du carrousel et l'échec de l'expérience.



(a) Vue d'ensemble



(b) Faisceau de tubes d'aspiration en Rilsan®

FIGURE D.4: Carrousel de prélèvements doté d'un faisceau de tubes nécessaire à l'aspiration du métal



Pour pallier à ce dernier problème, nous avons réalisé une dernière modification nous permettant d'obtenir le dispositif de prélèvements qui a finalement été utilisé et qui est présenté au chapitre [III](#). L'étanchéité a été réalisée par l'intermédiaire de la pièce d'entraînement des tiges, nous permettant ainsi de n'utiliser plus qu'un seul flexible pneumatique pour relier la canne de prélèvement au réservoir à vide. Pour cela, le chapeau des tiges a été usiné pour y loger un joint torique et percé pour permettre l'aspiration. La pièce d'entraînement a elle aussi été percée et surfacée pour assurer un contact parfait avec le joint torique. Enfin, les anciens trous réalisés dans les tubes en acier inoxydable ont été bouchés par des pièces en laiton qui servent également de butée si bien que lorsque les tiges sont en position basse, le vérin pneumatique permet d'écraser ce joint torique et d'assurer l'étanchéité. Ce carrousel de prélèvements est visible sur la figure [D.5](#).



FIGURE D.5: Photographie du dispositif de prélèvements





---

## ANNEXE E :

### VALIDATION DE L'IMPLÉMENTATION DU COUPLAGE DES ÉCOULEMENTS ENTRE DEUX FLUIDES

---

Afin de valider le couplage entre les deux phases implémenté dans Fluent<sup>®</sup>, la routine qui a été développée a été testée sur un écoulement de Couette plan laminaire pour lequel la solution analytique est connue. L'influence des différentes méthodes de couplage et de la taille des mailles a été testée en comparant la solution donnée à la première étape du calcul du réacteur (VoF laminaire) à une solution également calculée en laminaire mettant en œuvre le couplage proposé.

#### 1 Écoulement de Couette laminaire

Nous avons modélisé un canal de 15 cm de long et 3 cm de haut ; l'interface entre les deux fluides étant située à 1 cm de la paroi inférieure immobile (figure E.1). Le fluide supérieur, noté 2 et dont la viscosité est  $\mu_2$ , est entraîné par la paroi supérieure dont la vitesse  $\mathbf{u} = U_w \mathbf{e}_x$ . Cette vitesse est choisie égale à  $1 \text{ mm s}^{-1}$  de sorte à obtenir un écoulement laminaire. Le fluide inférieur (1), de viscosité  $\mu_1$ , est entraîné par le fluide 2 ; le rapport des viscosités entre les deux fluides est égal à 2. Des conditions périodiques sont imposées entre l'entrée et la sortie du canal.

En considérant que l'écoulement est établi et invariant, il est possible de déterminer la solution analytique des équations de Navier-Stokes. Dans ce cas, la vitesse a uniquement une composante selon  $x$  et ne dépend que de la direction  $y$  si bien que la vitesse a pour expression

$$\mathbf{u} = u(y) \mathbf{e}_x = a y + b \mathbf{e}_x \quad (\text{E.1})$$

En notant  $2h$  la hauteur du canal et  $h_{\text{int}}$  celle de l'interface entre les deux fluides, la continuité des vitesses et des contraintes tangentielles conduit aux solutions analytiques suivantes dans les fluides 1 et 2.

$$u_1(y) = \frac{\mu_2 U_w}{\mu_1 (2h - h_{\text{int}}) + \mu_2 h_{\text{int}}} y \quad (\text{E.2})$$

$$u_2(y) = \frac{\mu_1 U_w}{\mu_1 (2h - h_{\text{int}}) + \mu_2 h_{\text{int}}} \left[ y - \left( 1 - \frac{\mu_2}{\mu_1} \right) h_{\text{int}} \right] \quad (\text{E.3})$$

$$(\text{E.4})$$

La comparaison entre la solution analytique et la solution numérique est reportée sur la figure E.1. On constate que le couplage est satisfaisant puisque le profil de vitesse calculé est semblable à la solution analytique.

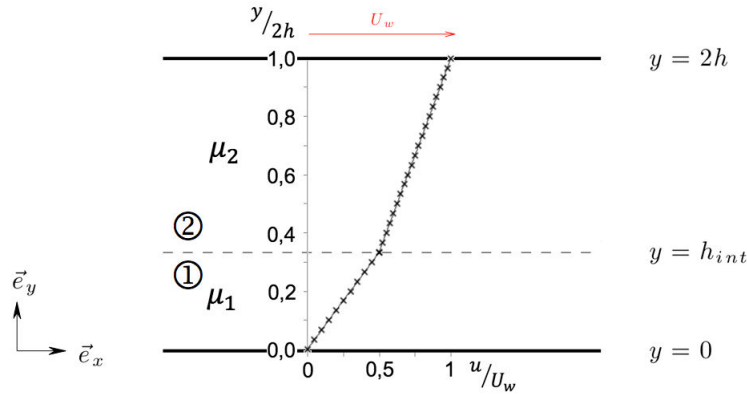


FIGURE E.1: Comparaison des profils de vitesses calculés et déterminés analytiquement dans le cadre d'un écoulement de Couette plan stratifié ; – solution analytique,  $\times$  solution numérique

## 2 Influence du maillage et de la méthode de couplage

Deux stratégies permettent d'imposer les conditions aux limites à l'interface entre les deux fluides. On peut soit imposer directement la vitesse à l'interface satisfaisant la continuité des contraintes tangentielles, soit introduire un terme source (force de cisaillement) dans les premières cellules situées de part et d'autre de l'interface. Pour caractériser l'influence de la méthode de couplage employée ainsi que celle de la taille des mailles à l'interface, nous avons comparé la solution donnée par le calcul VoF réalisé à la première étape de la simulation du réacteur à une solution obtenue en couplant les deux fluides situés dans deux domaines différents. Les écoulements sont calculés en laminaire avec les mêmes viscosités que celles utilisées dans le modèle VoF.

Quatre maillages différents ont été construits nous permettant d'étudier l'influence du ratio  $a/\nu$  (éq. IV.41). Les caractéristiques des différents maillages sont données dans la table E.1.

Pour comparer les deux méthodes de couplage et mettre en évidence l'impact du maillage, les vitesses moyennes dans le sel ( $u_s$ ) et dans le métal ( $u_m$ ) sont regroupées dans la table E.1 et comparées à celles données par la solution issue du calcul VoF. On note que le choix de la méthode de couplage influence peu les résultats et que, quelque soit le maillage utilisé, les vitesses moyennes sont très proches de celles données par la solution de référence.

Maillage	Taille des mailles interfaciales [mm]	Ratio $a/\nu$	Méthode 1 – $u_i$		Méthode 2 – $\tau_i$	
			$\langle u_m \rangle$ [mm s <sup>-1</sup> ]	$\langle u_s \rangle$ [mm s <sup>-1</sup> ]	$\langle u_m \rangle$ [mm s <sup>-1</sup> ]	$\langle u_s \rangle$ [mm s <sup>-1</sup> ]
VoF	–	–	5.80	2.83	5.80	2.83
a	0.50 × 0.50	2	5.84	2.98	5.87	3.02
b	0.25 × 0.25	4	5.86	3.04	5.85	3.01
c	0.10 × 0.50	10	5.88	3.07	5.84	2.99
d	0.01 × 0.50	20	5.84	3.05	5.80	2.96

TABLE E.1: Influence de la taille des mailles interfaciales et comparaison de la méthode de couplage permettant d’assurer la continuité des vitesses et des contraintes tangentielles à l’interface entre les deux fluides ; Méthode 1 : la vitesse interfaciale est imposée – Méthode 2 : des termes sources sont introduits dans l’équation de la quantité de mouvement

Cependant, des écarts demeurent visibles à proximité de l’interface lorsque le maillage est trop grossier et suivant la méthode de couplage choisie, une des deux conditions n’est pas vérifiée. Par exemple, on constate sur la figure E.2 que la continuité des vitesses tangentielles n’est pas respectée lorsque les termes sources sont introduits dans l’équation de quantité de mouvement et que le maillage n’est pas suffisamment fin ce qui n’est pas le cas si le ratio  $a/\nu$  est assez grand.

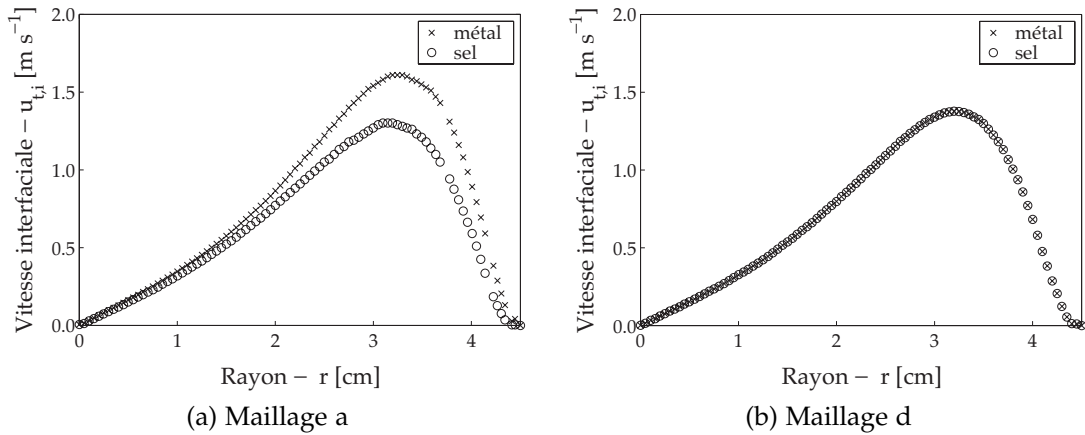


FIGURE E.2: Comparaison des vitesses interfaciales dans le sel et le métal obtenues sur deux maillages différents





## RÉSUMÉ

L'extraction réductrice liquide-liquide est une des voies pyrochimiques les plus prometteuses pour assurer le retraitement des déchets nucléaires. Cette technique consiste à extraire à haute température des éléments initialement en solution dans un sel fondu sur une nappe métallique. Afin d'améliorer les transferts de masse, l'utilisation de forces électromagnétiques permettant de brasser sans contact matériel le cœur des bains et l'interface elle-même a été envisagée.

Les cinétiques d'extraction de trois lanthanides (cérium, néodyme et samarium) ont été étudiées expérimentalement. Une étude préalable nous a conduit à travailler sur le couple fluorure de lithium/antimoine et à utiliser le lithium comme agent réducteur. Les investigations réalisées ont démontré que le mécanisme contrôlant la cinétique rapide des transferts est la diffusion des espèces réactives à l'interface.

La simulation numérique du réacteur expérimental faisant intervenir de multiples couplages a également été réalisée. Elle a permis de déterminer les écoulements turbulents dans chacune des phases. Les transferts de masse simulés ont ensuite été comparés aux mesures expérimentales.

## MOTS CLÉS

Procédé pyrochimique, transferts de masse, interface liquide-liquide, brassage électromagnétique, simulation numérique, sels fondus mots clés

---

## ABSTRACT

Reductive extraction is one of the most promising pyroprocess for processing spent nuclear fuel. The extraction of elements from a molten salt to a liquid metal occurs at high temperature. At the interface between the two immiscible flows mass transfers are ensured via a redox reaction. To increase these transfers, electromagnetic forces can be used to stir the bulk of both phases and of the interface itself without material contact.

The kinetic of extraction of three lanthanides (cerium, neodymium and samarium) has been experimentally studied. We worked on lithium fluoride/antimony system, the reducing agent being lithium. These experiments show that mass transfers are fast for all studied lanthanides and are controlled by diffusion of reactive species at the interface.

The numerical simulation of experimental reactor which involves many strongly coupled phenomenon has been performed. Turbulent flows have been computed in both phases. Mass transfers have then been deduced and compared to experimental results.

## KEYWORDS

Pyroprocess, Mass Transfer, Liquid-Liquid Interface, Electromagnetic Stirring, Numerical Simulation, Molten Salts